PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3 — 1. Februar 1930 — Redaktionsschluß für Nr. 5 am 10. Februar 1930. — 31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Hönl u. C. Eckart, Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik. Mit Tafel I. S. 89.

Originalmitteilungen:

C. Lanczos, Dirac's wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre feldtheoretische Ausgestaltung. S. 120.

B. N. Finkelstein, Über die Zähigkeit der Elektrolytlösungen. S. 130.

A. K. Das und K. Wölcken, Über Versuche mit dem Elektronenzählrohr. S. 136.

B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen. S. 139.

K. Siebertz, Über die Anregungsfunktion des Quecksilber-Stoßleuchtens. S. 141.

P. Debye, Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen. (Nach Versuchen mit L. Bewilogua und F. Ehrhardt.) S. 142.

Besprechungen:

K. E. Müller-Lübeck, Der Quecksilberdampf-Gleichrichter. 2. Band. S. 142.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. I. Bd. 1. u. 2. Teil. S. 143.

Th. Pöschl, Mechanik der nichtstarren Körper. S. 143.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 31: Radium und Isotope. S. 144.

A. Harnack, Angewandte Differential- und Integralrechnung. S. 144.

J. Plassmann, Himmelsalmanach für das Jahr 1930. S. 144.

J. M. Kolthof, Die Maßanalyse. 2. Teil. S. 144.

G. Hoheisel, Partielle Differentialgleichungen. S. 144.

Personalien. S. 144.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik.

Von H. Hönl und C. Eckart.

Mit Tafel I.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

I. Abschnitt. de Broglie'sche Wellen und die Schrödinger'sche Theorie.
- § 1. de Broglie'sche Wellen.
- § 2. Strahlenoptik und klassische Mechanik.
- § 3. Die Schrödinger'sche Wellengleichung. Quantisierung als Eigenwertproblem.
- § 4. Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen.
- § 5. Schwingungsgleichung für nicht-konservative Systeme. Erhaltungssätze. Relativität.

II. Abschnitt. Beispiele für Eigenwerte und Eigenfunktionen (Termberechnung).
- § 1. Harmonischer Oszillator.
- § 2. Wasserstoffatom (Keplerproblem).
  - a) Nicht-relativistisches H-Atom (und Rotator mit freier Achse).
  - b) Relativistisches H-Atom.
  - c) Mitbewegung des Kernes.

III. Abschnitt. Störungstheorie.
- § 1. Allgemeine Ansätze (Methode der Variation der Konstanten).
- § 2. Anwendung auf Stark-Effekt und Zeeman-Effekt.
- § 3. Resonanzentartung. Heliumatom. Homöopolare chemische Bindung.

IV. Abschnitt. Schrödingers elektrodynamische Deutung der Wellen. Intensität von Spektrallinien.
- § 1. Allgemeine Ansätze.
- § 2. Beispiele. Auswahl- und Intensitätsregeln.
  - a) Linearer harmonischer Oszillator.
  - b) Auswahlregeln für azimutale und magnetische Quantenzahl. Intensitäten beim Zeeman-Effekt.
- § 3. Schrödingers Ansätze bei mehreren Elektronen (He-Atom).

V. Abschnitt. Statistische Deutung der Wellen.
- § 1. Kritik der Schrödingerschen Deutung. Vorbereitendes zur statistischen Deutung der Wellen („Wellenpakete").
- § 2. Die statistische Deutung von $\psi\bar{\psi}$.
- § 3. Zusammenhang der statistischen Quantentheorie mit dem Experiment. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation.
- § 4. Ausdehnung der Statistik auf die Impulsverteilung.
- § 5. Atom im Strahlungsfeld.

VI. Abschnitt (Anhang). Das Verhältnis von Wellen- und Matrizenmechanik.

Einleitung.

Durch die Entwicklung der Quantentheorie ist das physikalische Weltbild in bedeutsamer Weise erweitert worden. Die Auffassung von der atomistischen Struktur der Materie ist zu allen Zeiten von Naturforschern und Philosophen vertreten worden, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts aber zur physikalischen Gewißheit geworden (Kinetische Theorie der Materie, Elektronentheorie). Daneben hat sich mit dem Fortschreiten der physikalischen Erkenntnis immer deutlicher eine bestimmte Anschauung über das Wesen des Lichtes herausgebildet. Seit den

klassischen Untersuchungen von Huygens, Young und Fresnel konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, daß der Ausbreitung des Lichts ein kontinuierlicher Wellenvorgang entspreche, durch welchen sich die für das Licht so charakteristischen Interferenz- und Beugungserscheinungen beschreiben lassen (Wellentheorie des Lichts). H. Hertz konnte endlich durch das Experiment den Nachweis erbringen, daß die angenommene Wellenbewegung des Lichts elektromagnetischer Natur sei, indem er zeigte, daß rasch oszillierende elektromagnetische Felder dieselben Gesetze befolgen wie die Lichtbewegung und damit eine schon von J. C. Maxwell im Zusammenhang mit seiner Theorie der elektrodynamischen Vorgänge ausgesprochene Vermutung bestätigen (Elektromagnetische Lichttheorie). Das in seinen Zuständen kontinuierlich veränderliche elektromagnetische Feld, welches im besondern die Lichtbewegung in sich begreift, einerseits und die diskreten elektrisch geladenen atomistischen Elementarteilchen der Materie, die Elektronen und Protonen, durch deren räumliche Verteilung und Bewegungen die Zustände des Feldes erregt werden und auf welche das Feld wieder zurückwirkt (Elektronentheorie von H. A. Lorentz), andrerseits bilden in einem fortgeschrittenen Stadium die Grundlagen des eigentlich „klassischen" Weltbildes der Physik, welches erst durch die jüngste Entwicklung erschüttert worden ist.

Was die Quantentheorie in den letzten Jahren diesem Bilde an charakteristischen anschaulichen Zügen hinzugefügt hat, läßt sich kurz dahin zusammenfassen: Man hat beim Lichte zu dem undulatorischen den quantenhaft korpuskularen, bei der Materie zu dem korpuskularen den undulatorischen Charakter hinzuentdeckt. Es scheint sich in dieser Erkenntnis ein völliger Dualismus auszusprechen, derart, daß sowohl beim Lichte wie bei der Materie sich je nach den Bedingungen, unter denen man Experimente anstellt, bald der undulatorische, bald der korpuskulare Charakter des Phänomens offenbart.

Was das Licht betrifft, so ist man auf die Vorstellung korpuskularer Lichtatome oder „Lichtquanten" ursprünglich beim quantitativen Studium des Photo-Effekts und des inversen Phänomens, der Erregung sekundärer Röntgenstrahlung durch primäre Elektronenstrahlung (Röntgenröhre, Bremsspektrum mit scharfer Grenzfrequenz), geführt worden. Das Einsteinsche lichtelektrische Gesetz[1]) $\frac{m}{2} v^2 - U = h\nu$, welches den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie $\frac{m}{2} v^2$ eines photoelektrisch ausgelösten Elektrons und der Frequenz ν der einfallenden Röntgenstrahlung quantitativ bestimmt (h Planncksche Konstante, U Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Metall) schien kaum eine andere Deutung zuzulassen, als daß die Energie des Strahlungsfeldes in Quanten der Größe $h\nu$ konzentriert ist, welche von den locker gebundenen Elektronen der Atome aufgenommen wird und als deren kinetische Energie zum Vorschein kommt. Diese Vorstellung wurde später von Einstein[2]) durch theoretische Überlegungen sowohl weiter gestützt, als auch dahin ergänzt, daß ein Lichtquant der Energie $h\nu$ auch einen Impuls von der Größe $\frac{h\nu}{c}$ (c = Lichtgeschwindigkeit) besitzt. Als eine anschauliche Bestätigung dieser Hypothese möge hier nur der Compton-Effekt erwähnt werden, bei welchem sich die Frequenzänderung von Röntgenlicht, das an freien (oder locker gebundenen) Elektronen gestreut wird, in ihrer Abhängigkeit vom Streuwinkel allein aus den Einsteinschen korpuskulartheoretischen Ansätzen bei Anwendung der Erhaltungssätze für Energie und Impuls auf das System: Elektron + Lichtquant ergibt[3]).

Die Hypothese andrerseits, daß einer bewegten materiellen Korpuskel ein Wellenvorgang zuzuordnen sei (Materiewellen), ist erstmalig von L. de Broglie[4]) in dessen Thèses ausgesprochen worden und bildet die anschauliche Grundlage der Wellenmechanik. Die Fig. 1 zeigen erste sinnfällige experimentelle Beweise für diese Hypothese in zwei Aufnahmen von Elektronenbeugungen durch G. P. Thomson[5]), welche entstehen, wenn Kathodenstrahlen von 26—30 KV dünne Folien von Gold und Celluloid durchsetzen. Die den Elektronengeschwindigkeiten entsprechenden Wellenlängen (vgl. Abschn. I) betragen etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{11}$ A. E. Die Aufnahmen entsprechen ganz den Debye-Scherrer Ringen von Röntgenstrahlen derselben Wellenlänge. Ähnliche Interferenzerscheinungen, welche mit den Laue-Interferenzen korrespondieren, sind schon etwas früher von Davisson und Germer[5]) beim Auffallen langsamerer Kathodenstrahlen (etwa 200 Volt) auf Einnickelkristalle beobachtet worden. Aus jüngerer Zeit sind ferner Experimente dieser Art von Rupp[5]) und Kikuchi[5]), sowie neuestens von Wie[5]), zu erwähnen. Fig. 2 zeigt eine schöne Aufnahme von Kikuchi an Glimmerblättchen, wobei man bei wachsender Dicke des Blättchens alle Übergänge von den Interferenzen eines Flächengitters zu den Laue-Interferenzen des Raumgitters experimentell verfolgen kann. Diese Erfahrungen gehören heute zu den grundlegenden experimentellen Tatsachen.

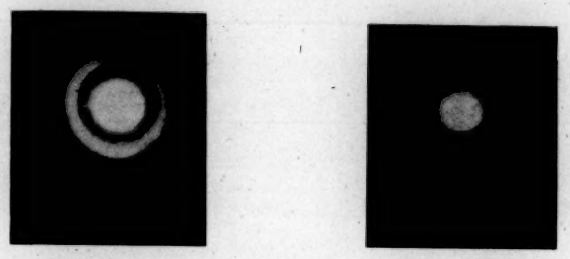


Fig. 1.
Beugungsbilder von G. P. Thomson:
Elektronenstrahlen nach dem Durchgang durch Metallfolien, links Gold, rechts Celluloid.

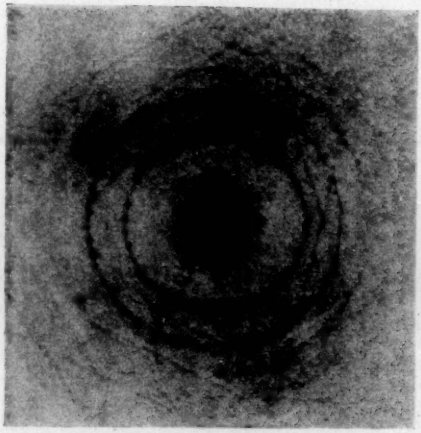


Fig. 2.
Beugungsbild von S. Kikucki:
Elektronenstrahlen nach dem Durchgang durch Glimmerblättchen.

Gegenstand dieses Berichtes ist die Entwicklung der Vorstellungen über die Materiewellen und deren Verhältnis zur korpuskularen Auffassung der Materie in ihren wesentlichen Grundzügen (Quantenmechanik), während wir auf die Lichtwellen bzw. Lichtkorpuskeln nur gelegentlich zur Erläuterung der Analogie zwischen Optik und Mechanik eingehen werden. — In bezug auf die prinzipielle Auffassung der Quantenmechanik dürfte wohl gegenwärtig ein gewisser Abschluß erreicht sein. Es muß zunächst, wie allgemein bekannt, hervorgehoben werden, daß der Formalismus der heutigen Quantenmechanik historisch nicht unmittelbar an die Vorstellung von Materiewellen anknüpft (de Broglie, Schrödinger), sondern daß daneben eine andere immanente Entwicklungslinie einhergeht, welche von der klassischen Punktmechanik über die frühere (heute vielfach als „halbklassisch" bezeichnete) Quantentheorie zur modernen Quantenmechanik führt (Heisenberg, matrizentheoretische Formulierung der Quantenmechanik); wir werden auf diese letztere Formulierung der Quantenmechanik und ihr Verhältnis zur Wellenmechanik hier nur anhangsweise zu sprechen kommen (Abschnitt VI). Eine Versöhnung der verschiedenen, so extrem wie möglich scheinenden Tendenzen dürfte erst die statistische Auffassung der Quantenmechanik herbeigeführt haben (M. Born, W. Pauli, P. Jordan), welche vor allem den genannten Dualismus von Wellen und Korpuskeln voll zur Geltung bringt (Abschn. V). Die schwierigeren heute noch vielfach ungelösten Fragen der Wechselwirkung der Materie mit dem Strahlungsfeld konnten nur gestreift werden (Abschn. V, § 5); ebenso konnten die in der Diracschen Theorie des magnetischen Elektrons enthaltene Erweiterung der Quantentheorie sowie die Probleme der Quantisierung der Wellenfelder (Überquantelung, Dirac, Heisenberg und Pauli) im Rahmen des gegenwärtigen Berichtes keine Aufnahme mehr finden.

I. Abschnitt.

de Broglie sche Wellen und die Schrödingersche Theorie.

§ 1. de Broglie sche Wellen[4]).

Nach der kühnen Hypothese von de Broglie ist mit jedem Elementarteilchen der Materie, Elektron und Proton, ein Schwingungsvorgang (phenomène periodique) verknüpft, dessen Frequenz ν_0 sich zunächst für ein ruhendes Teilchen dadurch ergibt, daß man die relativistische Ruhenergie mc^2 der durch die Analogie zu den Lichtquanten nahegelegten quantentheoretischen Energiegröße $h\nu_0$ gleichsetzt:

$$h\nu_0 = mc^2. \tag{1}$$

Die Natur des Schwingungsvorgangs bleibt zunächst völlig im Dunkeln; es werde nur vorausgesetzt, daß dieser im ganzen Raume — soweit überhaupt verfolgbar — rein periodisch in der Zeit und synchron erfolgt, also analytisch gemäß einem Ausdruck

$$a\, e^{2\pi i \nu_0 t_0} = a\, e^{2\pi i \frac{mc^2}{h} t_0}, \tag{2}$$

wobei t_0 die Zeitkoordinate in demjenigen Koordinatensystem K_0 bedeutet, in bezug auf welches das Teilchen ruht, und in den Amplitudenfaktor a die eventuelle Abhängigkeit des Schwingungsvorganges von den Raumkoordinaten x, y, z zusammengefaßt sein möge.

Aus dieser Annahme ergeben sich bei Anwendung der Relativitätskinematik sogleich einige wichtige Konsequenzen. Geht man zu einem Koordinatensystem K über, in welchem sich das Teilchen längs der positiven x-Achse mit der Geschwindigkeit v bewegt, so wird nach den kinematischen Gesetzen der Relativitätstheorie

$$t_0 = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \beta = \frac{v}{c}, \tag{3}$$

wo t und x Zeit- und Raumkoordinate in K bedeuten. Einsetzen von (3) in (2) ergibt:

$$a \cdot \exp\left\{2\pi i \frac{mc^2}{h}\left(\frac{t - \frac{v}{c}x}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)\right\} = a \cdot e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{w}\right)}, \tag{4}$$

wobei

$$\nu = \frac{mc^2}{h\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad w = \frac{c^2}{v}. \tag{5}$$

Der Ausdruck (4) besagt, daß in bezug auf K eine fortschreitende Wellenbewegung vorhanden ist, deren Frequenz ν und Phasengeschwindigkeit w durch (5) gegeben sind. Einem bewegten Teilchen ist demnach eine fortschreitende Phasenwelle zuzuordnen.

Energie E und Impuls p sind nach der relativistischen Punktmechanik durch

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad p = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{6}$$

gegeben. Führt man diese Größen ein, so können wir statt (5) in relativistisch-invarianter Weise schreiben:

$$\nu = \frac{E}{h}, \qquad w = \frac{E}{p}, \tag{7a, b}$$

wozu noch der Ausdruck für die Wellenlänge λ

der de Broglie-Welle kommt:

$$\lambda = \frac{w}{\nu} = \frac{h}{m v}\sqrt{1-\beta^2} = \frac{h}{p}. \qquad (7\,c)$$

Die Gl. (7a, b, c) stellen den Zusammenhang zwischen den korpuskular- und wellentheoretischen Bestimmungsstücken der geradlinig-gleichförmigen Bewegung eines Elementarteilchens her. (Derselbe Zusammenhang besteht übrigens auch für Lichtquanten: aus $E = h\nu$ und $p = \frac{h\nu}{c}$ ergibt sich $w = c$ und $\lambda = \frac{c}{\nu}$.)

Die einer empirischen Prüfung allein unmittelbar zugängliche Gl. (7c) darf durch die in der Einleitung erwähnten Versuche als hinreichend gesichert gelten. Für empirische Zwecke genügt es übrigens, die relativistische Impulsgröße p, Gl. (6) in (7c), durch die klassische $p_{\text{klass.}} = m v$ zu approximieren; dann wird

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{h}{p_{\text{klass.}}}. \qquad (7\,c')$$

In kinematischer Hinsicht ist bemerkenswert, daß sich die Phasengeschwindigkeit w nach (5) als Überlichtgeschwindigkeit ergibt. Es ist aber aus der Optik dispergierender Medien bekannt, daß in diesem Umstand noch kein Widerspruch gegen das Relativitätsprinzip zu erblicken ist. Ferner folgt aus den beiden Gln (5), daß u von v abhängig ist:

$$w = \frac{c^2}{\sqrt{v^2 - v_0^2}}. \qquad (8)$$

Wir werden daher auch bei den Materiewellen von „Dispersion" sprechen können. Gehen wir von der Phasengeschwindigkeit u zur Gruppengeschwindigkeit g über, d. h. derjenigen Geschwindigkeit, mit der sich eine Gruppe nicht ganz monochromatischer, einem infinitesimalen Frequenzbereich $d\nu$ (dem hier ein Geschwindigkeitsbereich der Korpuskeln dv entspricht) angehörender Wellen fortpflanzt, so gilt nach Definition der Gruppengeschwindigkeit (7a), (7b) und (6) der einfache Zusammenhang:

$$g = \frac{dv}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} = \frac{dE}{dp} = \frac{dE}{dv} : \frac{dp}{dv} = v. \qquad (9)$$

Eine Gruppe von de Broglie-Wellen, deren Frequenzen nahe benachbart sind, schreitet also mit derselben Geschwindigkeit wie das Teilchen fort. (Wegen der physikalischen Deutung der Wellengruppen vgl. Abschnitt V.)

Es möchte nach den bisherigen Erörterungen den Anschein haben, als ob die Existenz der de Broglieschen Wellen an die Gültigkeit der (speziellen) Relativitätstheorie geknüpft sei. Indessen läßt sich die Theorie der de Broglie-Wellen (und damit der Wellenmechanik) auch unabhängig vom Relativitätsprinzip entwickeln, wenngleich weniger zwangsläufig. Wenn wir in den erhaltenen Formeln den Übergang zur nicht-relativistischen Mechanik formal dadurch vollziehen, daß wir (6) durch

$$E = \frac{m}{2} v^2, \quad p = m v \qquad (6')$$

ersetzen, so macht sich vor allem der Umstand bemerkbar, daß die Energiekonstante in der relativistischen und nicht-relativistischen Mechanik im Grenzfalle kleiner Geschwindigkeiten um den Betrag $m c^2$ verschieden ist. Dies hat nach Gl. (7) und (7a) zur Folge, daß sich beim Übergang von der relativistischen zur nicht-relativistischen Mechanik die zeitlichen und raumzeitlichen Bestimmungsstücke ν und u der de Broglie-Welle unstetig ändern und sich nur die räumliche Größe λ stetig verhält, welche allein unmittelbar meßbar ist (vgl. Einl.). Dagegen gilt das Resultat (9) in der nicht-relativistischen Mechanik gleichermaßen. Da für die folgenden Betrachtungen wesentlich die räumlichen Bestimmungsstücke maßgebend sein werden (Konfigurationsraum!), so werden wir im folgenden die Gesetze der gewöhnlichen nicht relativistischen Punktmechanik zugrunde legen und erst in § 5 dieses Abschnittes auf die relativistische Verallgemeinerung der Theorie wieder zurückkommen.

§ 2. Strahlenoptik und klassische Mechanik.

1. An die Überlegungen des § 1 unmittelbar anschließend erhebt sich die Frage: Wie ist die Zuordnung von Welle und Korpuskel allgemein vorzunehmen, wenn wir von der kräftefreien Bewegung zur Bewegung in einem beliebigen Kraftfeld übergehen? Es ist naheliegend, für diesen Zusammenhang die Gl. (7a) und (7b) direkt zu übernehmen, in (7b) aber die aus

$$E = \frac{m}{2} v^2 + V(x, y, z) \qquad (10)$$

(V = Potentialfunktion) hervorgehende Impulsrelation

$$p = \sqrt{2m(E - V)} \qquad (11)$$

zu substituieren. Die so erhaltenen Gleichungen

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad w = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2m(E-V)}} \qquad (12)$$

enthalten dann die charakteristischen Bestimmungsstücke der Wellenoptik eines inhomogenen (und zugleich dispergierenden) Mediums.

Wir machen deshalb für die Wellenausbreitung ψ den aus der Optik inhomogener Medien bekannten Ansatz

$$\psi = e^{i\Theta}, \quad \Theta = 2\pi\nu t + \varphi(x, y, z) + \delta, \quad (13a, b)$$

wobei Θ = const die Gleichung der im Medium fortschreitenden Flächen konstanter Phase, φ = const die Schar der im Medium festliegenden „Wellenflächen" darstellt. Als Ausdruck des Huygensschen Prinzips der Elementarwellen gilt dann:

$$|\operatorname{grad}\varphi| = \frac{2\pi\nu}{w}, \qquad (14)$$

oder nach Substitution von (12)

$$(\operatorname{grad}\varphi)^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V). \qquad (15)$$

Es scheint aussichtsreich, in den Gln. (12), (13) und (15) die gesuchten Zuordnungen zwischen korpuskularer und wellentheoretischer Mechanik zu erblicken.

Damit werden wir aber auf längst bekannte Zusammenhänge zwischen Optik und Mechanik geführt[6]). W. R. Hamilton hat sie vor etwa einem Jahrhundert als erster bemerkt und auf sie eine für die weitere Entwicklung der Mechanik bedeutsame Integrationstheorie der dynamischen Differentialgleichungen gegründet. Dieser liegt die Idee zugrunde, die Mechanik als eine Strahlenoptik eines geeigneten Mediums in einem (nach Maßgabe der Freiheitsgrade des Systems) mehrdimensionellen Raume (von eventuell nicht euklidischer Struktur) aufzufassen und sie ist analytisch nichts anderes als eine allgemeine Formulierung der in physikalischer Hinsicht wohlbekannten Beziehung zwischen Lichtstrahl und Lichtwelle.

Im Mittelpunkte der Hamiltonschen Theorie steht die „Wirkungsfunktion" W und die „charakteristische Funktion" S (auch Eikonal genannt), von denen sich zeigen läßt, daß sie bis auf einen universellen Faktor mit Θ und φ übereinstimmen. W ist das Zeitintegral der Lagrangeschen Funktion L längs der Bahnkurve des Massenpunktes:

$$W = \int_{Q_0, t_0}^{Q, t} L\,dt, \quad L = T - V. \qquad (16)$$

Die dynamischen Bewegungsgleichungen ergeben sich dann bekanntlich aus dem „Hamiltonschen Prinzip der kleinsten Wirkung" $\delta W = 0$ bei vorgegebener Anfangs- und Endkonfiguration Q_0 und Q zu den vorgegebenen Zeiten t_0 und t. Führt man die Integration nach t unter Berücksichtigung des Energiesatzes

$$T + V = E = \text{const}. \qquad (17)$$

aus (T = kinetische Energie), so ergibt sich nach (16) und (17)

$$W = \int_{Q_0}^{Q} 2T\,dt - E(t - t_0),$$

oder mit

$$S = \int_{Q_0}^{Q} 2T\,dt; \qquad (18)$$

$$W = -E(t - t_0) + S(q_i), \qquad (19)$$

S hängt im Gegensatze zu W nicht mehr von t, sondern nur noch von den Konfigurationskoordinaten q_i ab. Es läßt sich also Gl. (19) mit Gl. (13b) formal in Übereinstimmung bringen, wenn wir unter Beachtung der Frequenzbedingung $E = h\nu$

$$W = -\frac{h}{2\pi}\Theta, \quad S = -\frac{h}{2\pi}\varphi \qquad (20)$$

setzen und das Glied $E t_0$ in die unbestimmte Phase δ mit aufnehmen. Nach der Hamiltonschen Theorie leiten sich nun die zu den q_i kanonisch konjugierten Impulskomponenten p_i gemäß

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i} \qquad (21)$$

aus der als bekannt vorauszusetzenden Funktion S ab, was die anschauliche Bedeutung hat, daß die Systembahnen die Flächenschar S = const orthogonal durchsetzen, sich also zu diesen wie Lichtstrahlen zu den zugehörigen Wellenflächen verhalten. Aber auch das Gesetz, von dem die charakteristische Funktion beherrscht wird, stimmt mit demjenigen für die Wellenflächen, Gl. (15), überein. Faßt man die linke Seite der Energiegleichung (17) als Funktion der Impulse p_i und Koordination q_i auf (Hamiltonsche Funktion $H(p_i, q_i)$) und trägt p_i gemäß (21) ein, so erhält man die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung (in der klassischen Mechanik von erster Ordnung und vom zweiten Grade):

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}, q_i\right) = E. \qquad (22)$$

Sie lautet für einen freien, Potentialkräften unterworfenen Massenpunkt, für welchen

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

zu setzen ist:

$$\frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right\} + V(x, y, z) = E, \qquad (23)$$

was nach (20) mit (15) übereinstimmt. Analog ergibt sich, daß das aus $\delta W = 0$ ableitbare Variationsprinzip $\delta S = 0$ (Maupertuissches Prinzip) dem Fermatschen Prinzip der schnellsten Ankunft in der Wellenoptik äquivalent ist.

2. de Broglie verfolgte nun den Gedanken, anknüpfend an die Zusammenhänge zwischen Optik und Mechanik die für die Quantentheorie fundamentale Tatsache der Existenz stationärer Zustände der Atome wellentheoretisch zu deuten. Faßt man den Fall einer einfach geschlossenen periodischen Bahn (z. B. die nichtrelativistische Keplerbewegung des Wasserstoffatoms) ins Auge, so kehrt der dieser Kurve entsprechende Strahl in sich selbst zurück. Da nun die zu einem bestimmten mechanischen Impuls gehörige Wellenlänge durch (7c') gegeben ist und daher einer beschleunigten Bewegung im allgemeinen eine örtlich variable Wellenlänge entspricht, so wird der Strahl nur für eine diskrete Mannigfaltigkeit periodischer Bahnen mit gleicher Phase in den Ausgangspunkt zurückkehren (oder mit sich selbst in „Resonanz" sein). Der diskreten Bahn- bzw. Strahlmannigfaltigkeit, bei welcher dies der Fall ist, entspricht dann nach de Broglie die Mannigfaltigkeit der stationären Zustände des mechanischen Systems. Die „Quantenbedingung" lautet demnach: Unter einer Mannigfaltigkeit periodischer Bewegungen sind diejenigen stationär, für welche eine ganze Anzahl von Wellenlängen auf die Länge eines Umlaufes entfallen. Sei ds ein infinitesimales Bahnelement des Umlaufs, so ist nach (7c') die Anzahl der Wellenlängen längs ds, wenn p_x, p_y, p_z die Komponenten von p bezeichnen:

$$\frac{ds}{\lambda} = \frac{p}{h}\,ds = \frac{1}{h}\,(p_x dx + p_y dy + p_z dz)$$

und die Quantenbedingung wird:

$$\oint (p_x dx + p_y dy + p_z dz) = nh, \qquad (n = 1, 2, \ldots) \tag{24}$$

wobei das Integral über einen geschlossenen Umlauf in der Bahnkurve zu erstrecken ist. Dies ist die Bohr-Sommerfeldsche Quantenbedingung für entartete Systeme („entartet" entsprechend der Tatsache des Auftretens einer einzigen Periode bei drei Freiheitsgraden) und genügt im Falle der Entartung für die Termberechnung[7]). Ist das System aber nur bedingt (oder quasi-) periodisch, so kann diese Betrachtung in geeigneter Weise abgeändert werden und führt dann in plausibler Weise zu der Sommerfeld-Wilson-Epsteinschen Quantenbedingung[7])

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \tag{25}$$

wobei die p_i, q_i kanonische „Separationsvariabeln" bedeuten. Es soll jedoch dieser Gedankengang hier nicht weiter verfolgt, sondern die Sommerfeld-Epsteinsche Bedingung (25) noch unter einem etwas andern Gesichtspunkt verständlich gemacht werden.

Die charakteristische Funktion S ist nach (18) für einen bedingt periodischen Bewegungsvorgang eine unendlich vieldeutige Funktion der Separationskoordinaten q_i. Da nach der Bedeutung der Separationskoordinaten

$$S(q_1, q_2, q_3) = S_1(q_1) + S_2(q_2) + S_3(q_3)$$

ist und sich S_i nach Umlauf einer Quasiperiode der Koordinate q_i um

$$J_i = \oint p_i dq_i$$

geändert hat, so wird demnach der Wertevorrat der Funktion S durch

$$S = S_0 + k_1 J_1 + k_2 J_2 + k_3 J_3$$

gegeben, wenn S_0 einen bestimmten Zweig der Funktion S bezeichnet und k_1, k_2, k_3 entsprechend der Anzahl der Umläufe ganze Zahlen sind. Es steht aber die Funktion S nach (20) und (13a, b) in engstem Zusammenhange mit der de Broglieschen Wellenfunktion ψ. Überträgt man daher das „Prinzip der Resonanz" der de Broglieschen Wellen von den Bahnen auf die erzeugende Funktion S, so wird man fordern, daß, indem man $\psi = u \cdot e^{2\pi\nu i \cdot t}$ setzt, die Funktion

$$u = e^{\frac{2\pi i}{h} S} = e^{\frac{2\pi i}{h}[S_1(q_1) + S_2(q_2) + S_3(q_3)]} \tag{26}$$

nach Umlauf einer Quasiperiode der Variabeln q zu ihrem Anfangswert zurückkehrt. (u wird dann bei „Librationskoordinaten" eine zweideutige, bei „zyklischen Koordinaten" eine eindeutige Funktion der q_i.) Als hinreichende und notwendige Bedingung hierfür ergibt sich die Sommerfeld-Epsteinsche Quantisierungsregel (25). Wenngleich also diese Formulierung des Quantenproblems (de Broglie[4]), Brillouin[8])) nicht über die Bohr-Sommerfeldsche Theorie und die bekannten Schwierigkeiten derselben hinausführt, so liegt doch ein entscheidender Schritt darin, daß gegenüber dem Bahnbegriff eines korpuskularen Teilchens eine physikalische Zustandsgröße ψ, welche mit den mechanischen Größen E und S verknüpft ist, physikalische Bedeutung gewinnt, was unmittelbar zu den Ideen Schrödingers überleitet*).

3. Schließlich wollen wir noch den Fall ins Auge fassen, daß es sich im Sinne der Punktmechanik um ein konservatives System von N Massenpunkten mit im allgemeinen ungleichen

*) Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen der früheren Theorie für die Zwecke der Wellenmechanik, welche von ähnlichen Überlegungen ihren Ausgang nimmt, rührt von G. Wentzel[8]), worauf jedoch hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Massen $m_1, m_2, \ldots m_N$ handelt. Die Hamiltonsche Funktion dieses Systems ist bei Zugrundelegung von Kartesischen Koordinaten:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(q_i). \qquad (27)$$

Auch für diesen Fall läßt sich die Huygenssche Konstruktion der Elementarwellen durchführen, jedoch in einem abstrakten Raume der Dimensionszahl $3N$; auch sind die Elementarwellen nicht mehr Kugelwellen, können jedoch in solche übergeführt werden, wenn man zu einem affintransformierten Raume übergeht, dessen Linienelement durch

$$ds^2 = \sum_i m_i ds_i^2, \quad ds_i^2 = dx_i^2 + dy_i^2 + dz_i^2 \qquad (28)$$

gegeben ist. In diesem Raume, „Konfigurations-" oder „q-Raum" genannt, lassen sich nun Flächen, räumliche Abstände, Orthogonalität, Geschwindigkeiten in analoger Weise wie im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume definieren. An Stelle von Gl. (15) tritt dann insbesondere

$$(\mathrm{grad}'\,\psi)^2 = \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V) \qquad (29)$$

(wobei der Akzent bei grad auf die Maßbestimmung (28) hindeuten soll), was auch hier der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung (22) äquivalent ist. Es bietet demnach keine prinzipiellen Schwierigkeiten, alle auf die de Broglieschen Wellen bezüglichen Überlegungen auch auf den Fall eines Systems von beliebig vielen Freiheitsgraden zu übertragen; nur ist es, insbesondere im Hinblick auf die später vorzunehmende physikalische Deutung der Wellen, von Wichtigkeit, zu beachten, daß dieser Wellenvorgang nicht (wie z. B. die elektromagnetischen Wellen) im wirklichen dreidimensionalen Raume, sondern in einem abstrakten Konfigurationsraume definiert sind.

§ 3. Die Schrödingersche Wellengleichung, Quantisierung als Eigenwertproblem[9]).

1. Es war Hamiltons Entdeckung gewesen, daß sich die an der korpuskularen Erscheinungsform der materiellen Körper entwickelten mechanischen Gesetze auch in ein wellentheoretisches Gewand kleiden lassen. Dabei bestand für Hamilton die Analogie allerdings nur zu der wellentheoretischen Darstellung der geometrischen oder Strahlenoptik, nicht zu der feineren Wellenoptik, welche auch den Interferenz- und Beugungserscheinungen Rechnung trägt. Es sollte nahezu ein Jahrhundert vergehen, bis sich in den Händen von E. Schrödinger diese Analogie zwischen Optik und Mechanik zu voller physikalischer Fruchtbarkeit entfaltete. Wir wissen, daß die gewöhnliche klassische Mechanik nicht ausreicht, den Quantenphänomenen, insbesondere der Tatsache stationärer Zustände, Rechnung zu tragen. Es war nun Schrödingers entscheidender Gedanke, daß dieses Versagen der klassischen Mechanik eine analoge Ursache besitzt, wie das Versagen der Strahlenoptik den Interferenz- und Beugungserscheinungen des Lichts gegenüber. Daher ergibt sich die Aufgabe, die in § 2 dargestellte Analogie zwischen Optik und Mechanik derart zu erweitern, daß diese nicht allein hinsichtlich der Strahlenoptik, sondern auch hinsichtlich der eigentlichen („physikalischen") Wellenoptik besteht. Die Strahlenoptik knüpft an die Huygenssche Konstruktion der Elementarwellen an, ihr liegt eine Wellengleichung erster Ordnung und zweiten Grades

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{w^2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 = 0 \qquad (30)$$

für die optische Erregung ψ zugrunde. Dem entspricht, wie wir sahen, auf Seiten der Mechanik die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung (23) für S (von derselben Ordnung und demselben Grade). Die physikalische oder Wellenoptik dagegen knüpft an die Wellengleichung zweiter Ordnung und ersten Grades an:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{w^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \qquad (31)$$

in welcher Gl. (30) als Grenzfall enthalten ist (vgl. z. B. Debye[10]). Die de Broglie sche Wellenmechanik geht von dem Huygensschen Prinzip in der Gestalt (30) aus; dieses ist aber nur anwendbar, wenn die de Broglie sche Wellenlänge λ sehr klein ist gegenüber den Dimensionen des Systems. Für die Mikromechanik des Atoms hat man dagegen mit Schrödinger an die allgemeinere Wellengleichung (31) anzuknüpfen. Macht man auch hier für ψ den Ansatz einer in der Zeit rein periodischen Schwingung mit der Frequenz $\nu = E/h$.

$$\psi = u e^{2\pi i \nu t} = u e^{\frac{2\pi i}{h} Et} \qquad (32)$$

und geht mit den Ansätzen (12) in (31) ein, so erhält man für die Raumfunktion u die fundamentale Schrödingersche Differentialgleichung („Wellen"- oder „Amplitudengleichung"):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)u = 0, \qquad (33)$$

welche die Grundlage der Wellenmechanik im einfachsten Falle (Einkörperproblem, konservative Kräfte) bildet.

Die Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung (33) stellt in mathematischer Hinsicht ein Eigenwertproblem dar. Fragt man nämlich nach denjenigen Lösungen u, welche wie es von einer physikalischen Größe zu verlangen ist im ganzen (Konfigurations-)Raume eindeutig, endlich und stetig sind, und insbesondere im Unendlichen endlich bleiben bzw. verschwinden, so ergibt sich nach bekannten mathematischen Sätzen, daß solche Lösungen im allgemeinen nur für eine diskrete oder in gewissen Intervallen kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Werten des Energieparameters E existieren. Diese ausgezeichneten Werte, die im Falle der Differentialgleichung (33) alle reell sind, heißen „Eigenwerte", ihre Gesamtheit ist das mathematische „Spektrum"; die zu den Eigenwerten gehörigen, den genannten Forderungen genügenden Funktionen werden „Eigenfunktionen" genannt. Es war naheliegend, anzunehmen, daß das physikalische Termspektrum mit dem mathematischen Spektrum der zugehörigen Differentialgleichung (33) übereinstimmt. Die Durchführung der Rechnung bei einfachen Beispielen und vor allem beim Wasserstoffatom hat diese Annahme völlig bestätigt. Zugleich ergaben sich Abweichungen gegenüber den Ergebnissen der früheren Quantentheorie (vgl. Abschn. II). Dabei ist es besonders bemerkenswert, daß von eigentlichen „Quantenbedingungen" gar nicht mehr die Rede ist. Das ganze Termspektrum ist gewissermaßen in Gl. (33) bereits latent enthalten, wie der Titel der Schrödingerschen Abhandlungsreihe in den Ann. d. Phys. andeutet: „Quantisierung als Eigenwertproblem."

2. Auch für die Schrödingersche Wellengleichung (33) soll die Verallgemeinerung für ein konservatives System von N Massenpunkten vorgenommen werden. Zum Grenzfall der klassischen Mechanik übergehend lautet die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung, Gl. (22):

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_i},\ q_i\right) = E.$$

Andererseits kann die Schrödingergleichung (33) formal in die Form gebracht werden (wir setzen mit Absicht ψ statt u, s. unten § 5):

$$H\left(\pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_i},\ q_i\right)\psi = E\psi, \qquad (34)$$

oder kurz:

$$H[\psi] = E\psi, \qquad (34\,\mathrm{a})$$

wobei $H(p_i, q_i) = H[\ ]$ nunmehr einen (auf die Funktion ψ anzuwendenden) Operator bedeutet, den man erhält, indem man $p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}$ formal durch $\pm\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial q_i}$ ersetzt (wobei das Vorzeichen des Operators noch willkürlich gewählt werden kann). Nach dem ausführlich erörterten Zusammenhang zwischen der Hamilton-Jacobischen und der Schrödingerschen Gleichung wird man Gl. (34) als die allgemeinste Formulierung der letzteren ansehen dürfen. Bei Zugrundelegung der Hamiltonfunktion (27) für ein konservatives System von N Teilchen lautet daher die erweiterte Wellengleichung explizit (wir setzen wieder u statt ψ):

$$\left.\begin{aligned}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m_i}\Delta_i u + \frac{4\pi^2}{h^2}(E-V)u = 0,\\ \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}.\end{aligned}\right| \qquad (35)$$

Es läßt sich die Schrödingersche Differentialgleichung in der allgemeinsten Fassung (34) aber auch auf nichtkonservative Systeme und den Fall der relativistischen Mechanik übertragen (§ 5).

§ 4. Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen.

Bevor wir zu Anwendungen der Schrödingerschen Wellengleichung übergehen, seien zunächst einige allgemeine mathematische Bemerkungen vorausgeschickt.

1. Es seien u_n und u_m zwei Eigenlösungen der Differentialgleichung (33) mit den zugehörigen Eigenwerten E_n und E_m, wobei $E_n \neq E_m$ angenommen werde:

$$\Delta u_n + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_n - V)u_n = 0,$$

$$\Delta u_m + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_m - V)u_m = 0.$$

Durch Multiplikation der ersten dieser Gl. mit u_m, der zweiten mit u_n, darauffolgender Subtraktion und Integration über das Grundgebiet folgt:

$$\left.\begin{aligned}\int(u_m\Delta u_n - u_n\Delta u_m)\,d\tau\\ +\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_n - E_m)\int u_n u_m\,d\tau = 0,\end{aligned}\right| \qquad (36)$$

und da nach dem Greenschen Satze und den Randbedingungen

$$\int d\tau\,(u_m\Delta u_n - u_n\Delta u_m)$$

$$= \int d\sigma\left(u_m\frac{\partial u_n}{\partial s} - u_n\frac{\partial u_m}{\partial s}\right) = 0,$$

(s = Richtung der Normalen auf dem Flächenelement $d\sigma$), wegen $E_n \neq E_m$:

$$\int u_n u_m \, d\tau = 0; \tag{37}$$

d. i. die sog. Orthogonalitätsbedingung der Eigenfunktionen. Der Wert des Integrals für $E_n = E_m$ bleibt aber noch unbestimmt.

Da die Schrödingersche Differentialgleichung reelle Koeffizienten besitzt, so ist, wenn u_n Eigenlösung ist, auch die konjugiert imaginäre Funktion $\tilde{u}_n$ Eigenlösung; das Produkt $u_n \tilde{u}_n$ wird dann reell. Wir setzen als Normierungsbedingung fest:

$$\int u_n \tilde{u}_n \, d\tau = \int |u_n|^2 \, d\tau = 1, \tag{38}$$

wodurch u_n bis auf einen komplexen Faktor vom Absolutbetrage 1 festgelegt ist. Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung können dann zusammengefaßt werden (es kann in (37) u_m nach Ableitung durch $\tilde{u}_m$ ersetzt werden):

$$\int u_n \tilde{u}_m \, d\tau = \begin{cases} 0 \text{ für } n \neq m; \\ 1 \text{ für } n = m. \end{cases} \tag{39}$$

Besitzt die Schrödingersche Gl. (33) außer dem diskreten Eigenwertspektrum E_n, u_n noch ein in gewissen Intervallen kontinuierliches Eigenspektrum E, u_E, so sind Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen etwas anders zu formulieren, nämlich (die über die unendlich kleinen Intervalle $\Delta E', \Delta E''$ erstreckten Integrale werden „Eigendifferentiale" genannt)[11]:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{\Delta E' \to 0} \int d\tau \, u_n \int_{\Delta E'} d E' \, u_{E'} = 0, \\ &\lim_{\Delta E', \Delta E'' \to 0} \int d\tau \left[\int_{\Delta E'} d E' \, u_{E'} \int_{\Delta E''} d E'' \, u_{E''} \right] = 0 \\ &\qquad (\Delta E' \neq \Delta E''), \\ &\lim_{\Delta E' \to 0} \frac{1}{\Delta E'} \int d\tau \left[\int_{\Delta E'} d E' u_{E'} \right]^2 = 1. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Die Eigenfunktionen der Schrödingerschen Differentialgleichung u_n, u_E bilden ein vollständiges orthogonales Funktionensystem, d. h. es gibt außer den Elementen dieses Systems keine nicht identisch verschwindende Funktion, welche zu allen Funktionen des Systems orthogonal ist. Daher kann man nach bekannten Sätzen eine beliebige Funktion, welche denselben Randbedingungen wie u_n, u_E unterworfen ist (und im übrigen minimalen Bedingungen genügt) nach Eigenfunktionen entwickeln:

$$f = \sum_n f_n u_n + \int d E f_E u_E$$

wobei die Koeffizienten f_n und f_E wegen Orthogonalität und Normierung durch

$$f_n = \int d\tau f \cdot \tilde{u}_n, \; f_E = \int d\tau f \cdot u_E$$

gegeben sind.

2. Bei Eigenwertproblemen partieller Differentialgleichungen und insbesondere bei demjenigen der Schrödingerschen Wellengleichung kommt es häufig vor, daß zu einem Eigenwert E_n s linear unabhängige Eigenfunktionen $u_{n1}, u_{n2}, \ldots u_{ns}$ gehören. (s-fach entarteter Eigenwert.) Eine beliebige lineare Kombination dieser s Eigenfunktionen befriedigt dann ebenfalls die Differentialgleichung mit dem zugehörigen Eigenwert als Parameter. Es ist dann stets möglich, die Eigenfunktionen so zu wählen, daß diese unter sich orthogonal und normiert sind, daß also gilt:

$$\int u_{ni} \tilde{u}_{nj} \, d\tau = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq j \\ 1 \text{ für } i = j. \end{cases} \tag{41}$$

Damit ist das System der Eigenfunktionen u_{ni} aber nur bis auf eine orthogonale Transformation

$$\left.\begin{aligned} u_{nh} &= \sum_{i=1}^{s} \beta_{hi} u_{ni}, \\ \sum_{i=1}^{s} \beta_{hi}^2 &= 1, \quad \sum_{i=1}^{s} \beta_{hi} \beta_{ki} = 0 \text{ für } h \neq k \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

festgelegt, welche die Orthogonalität nicht zerstört. Sämtliche orthogonalen (und normierten) Eigenfunktionen u_{ni} sind in dem vollständigen Funktionensystem mitenthalten zu denken.

3. Wir können nach (32) und (34a) die Schrödingersche Differentialgleichung für ein konservatives System in der symbolischen Form schreiben:

$$H[u] = E u. \tag{43}$$

Der Differentialoperator $H[\,]$ ist bei Benutzung Kartesischer Koordinaten „selbst adjungiert", d. h. es gilt[12]

$$\tilde{u}_m H[u_n] - u_n \tilde{H}[\tilde{u}_m] = \operatorname{div} \mathfrak{s}_{nm}, \tag{44}$$

oder: die linke Seite von (9) wird ein vollständiges Differential, wenn u_n, u_m irgend zwei Eigenfunktionen von (43) sind. (Für konservative Systeme ist überdies stets $H[\,] = \tilde{H}[\,]$.) Es ist nämlich:

$$\operatorname{div} \mathfrak{s}_{nm} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \operatorname{div} (\tilde{u}_m \operatorname{grad} u_n - u_n \operatorname{grad} \tilde{u}_m) \tag{45}$$

und daher nach dem Gaußschen Satze:

$$\int d\tau \operatorname{div} \mathfrak{s}_{nm} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \int d\sigma \left(\tilde{u}_m \frac{\partial u_n}{\partial s} - u_n \frac{\partial \tilde{u}_m}{\partial s} \right) = 0, \tag{46}$$

von welchem Umstand wir bei der Ableitung der Orthogonalitätsrelationen Gebrauch gemacht haben.

Geht man aber zu andern als Kartesischen Koordinaten über oder unterwirft man die p_i und q_i einer kanonischen Transformation, so wird die Eigenschaft von $H[\ ]$, selbst adjungiert zu sein, im allgemeinen verloren gehen. Es läßt sich aber zeigen, daß es stets eine (reelle) Funktion ϱ gibt, so daß $\varrho H[\ ] = L[\ ]$ wieder den Charakter der Selbstadjungiertheit besitzt[12]). Die selbstadjungierte Differentialgleichung, welche an Stelle von (43) tritt, lautet dann, wenn wir die Eigenfunktionen der transformierten Differentialgleichung mit v bezeichnen:

$$L[v] = E\varrho v, \tag{43'}$$

wobei

$$\tilde{v}_m L[v_n] - v_n \tilde{L}[\tilde{v}_m] = \operatorname{div} \mathfrak{s}_{nm} \tag{44'}$$

und die (36) entsprechende Gl. wird:

$$\int \operatorname{div} \mathfrak{s}_{nm}\, d\tau' = (E_n - E_m) \int \varrho v_n \tilde{v}_m d\tau'. \tag{47}$$

Da das Integral links nach dem Gaußschen Satze und der Randbedingungen verschwindet, erhält man als Orthogonalitätsrelation

$$\int \varrho v_n \tilde{v}_m d\tau' = 0. \tag{48}$$

Hierzu tritt die Normierungsbedingung

$$\int \varrho v_n \tilde{v}_m d\tau' = 1. \tag{49}$$

Das vollständige Orthogonalsystem wird dann durch die Funktionenfolge $\sqrt{\varrho} \cdot v_n$ gebildet.

Ist (43') aus (43) durch eine bloße Punkttransformation $(q_1, q_2 \ldots q_N) \to (Q_1, Q_2 \ldots Q_N)$ hervorgegangen, so ist ϱ die Jacobische Determinante der Transformation:

$$\varrho = \frac{\partial (q_1, q_2, \ldots, q_N)}{\partial (Q_1, Q_2, \ldots, Q_N)}. \tag{50}$$

§ 5. Schwingungsgleichung für nicht konservative Systeme. Erhaltungssätze. Relativität[13]).

1. Die Schrödingersche Differentialgleichung ist in der Form (33) als Amplitudengleichung nur auf konservative Systeme anwendbar, da nur in solchen der Energieparameter E eine Konstante ist. In derjenigen verallgemeinerten Form, welche nicht-konservative Systeme mitumfaßt, wird also E nicht mehr explizit vorkommen dürfen, dafür aber die Abhängigkeit des Skalars ψ von t (Gl. (32)) in der Differentialgleichung hervortreten (Schwingungsgleichung vgl. Schrödinger, l. c.).

In der klassischen Mechanik läßt sich der nicht-konservative Fall, bei dem die Hamiltonsche Funktion von der Zeit abhängt, auf den konservativen formal dadurch zurückführen, daß man die Zeit als neue kanonische Variable q_0 und die negative Energie als zugehörigen kanonisch konjugierten Impuls p_0 auffaßt. Aus

$$H(p, q, t) = E$$

erhält man mit $p_0 = -E$, $q_0 = t$

$$H^* = H(p, q, q_0) + p_0 = 0; \tag{51}$$

in der Tat sind dann mit H^* als Hamiltonscher Funktion die kanonischen Gleichungen erfüllt:

$$\dot{p}_0 = -\dot{E} = -\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial H^*}{\partial q_0}$$

$$\dot{q}_0 = \dot{t} = 1 = \frac{\partial H^*}{\partial p_0}.$$

Dieser Umstand legt es nahe, beim Übergang zur Wellenmechanik die negative Energie p_0 durch einen Operator $\pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ zu ersetzen, entsprechend der Ersetzung der übrigen Impulsgrößen p_i durch $\pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}$. Wir erhalten somit als wellenmechanisches Analogon zu (51) die beiden konjugiert komplexen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} H^*[\psi] = H[\psi] - \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \\ \tilde{H}^*[\tilde{\psi}] = H[\tilde{\psi}] + \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial t} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

wobei $H[\ ]$ nunmehr explizite von t abhängen darf. Damit setzen wir fest, daß ψ derjenigen Differentialgleichung genügt, welche aus der entsprechenden klassischen Gl. dadurch hervorgeht, daß wir E, p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i} bzw. durch

$$+\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial t},$$

$$-\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad -\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial y_i}, \quad -\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial z_i} \tag{53}$$

ersetzen und den so entstehenden Operator auf ψ anwenden; $\tilde{\psi}$ genügt der konjugierten Differentialgleichung. Die Gln. (52) sind als die eigentlichen Grundgleichungen der nicht-relativistischen Wellenmechanik anzusehen.

Handelt es sich im besonderen um ein konservatives System, so ist

$$\psi = \psi_n = u_n e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t} \tag{54}$$

ein partikulares Integral von (52), wobei u_n und E_n ein zusammengehöriges Paar von Eigenfunktion und Eigenwert der Wellen- oder Amplitudengleichung (43) darstellen. Das allgemeine Integral von (52) ist in diesem Falle:

$$\psi = \sum_n c_n u_n e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t}, \tag{55}$$

wobei die c_n beliebige komplexe Konstanten bedeuten.

2. Bilden wir, vgl. (44) und (45),

$$\left.\begin{aligned}&\tilde{\psi}H^*[\psi] - \psi\tilde{H}^*[\tilde{\psi}] = 0\\ &= \frac{i}{2m}\left(\frac{-h}{2\pi i}\right)^2 \operatorname{div}(\tilde{\psi}\operatorname{grad}\psi - \psi\operatorname{grad}\tilde{\psi})\\ &\quad - \frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial t}(\psi\tilde{\psi})\end{aligned}\right\} \quad (56)$$

und integrieren über den ganzen Konfigurationsraum, so verschwindet das Integral über die Divergenz wegen der Randbedingungen und es ergibt sich der Erhaltungssatz:

$$\frac{d}{dt}\int \psi\tilde{\psi}\,d\tau = 0. \quad (57)$$

Die Zeitunabhängigkeit des über $\psi\tilde{\psi}$ erstreckten Integrals ist insbesondere in bezug auf die später vorzunehmende Deutung des Schrödingerschen Skalars ψ (Abschn. IV und V) von großer Bedeutung. Liegt z. B. ursprünglich ein abgeschlossenes System vor, dessen Zustand für $t < t'$ durch (54) beschrieben wird und auf welches von einer bestimmten Zeit t' an nichtkonservative störende Kräfte einwirken, so besagt (57), daß die nach (39) ursprünglich bestehende Normierungsbedingung

$$\int \psi\tilde{\psi}\,d\tau = 1 \quad (58)$$

durch die störenden Kräfte nicht verletzt wird. Unterwirft man das allgemeine Integral (55) der Normierungsbedingung (58), so hat dies wegen (39) die Bedingung

$$\sum_n c_n\tilde{c}_n = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (59)$$

für die Konstanten c_n zur Folge hat.

Gl. (56) hat die Form einer Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div}\mathfrak{i} + \frac{\partial\varrho}{\partial t} = 0, \quad (60)$$

wobei (bis auf einen unbestimmten Faktor) zu setzen ist:

$$\left.\begin{aligned}\varrho &= \psi\tilde{\psi}\\ \mathfrak{i} &= \frac{-h}{4\pi i m}(\tilde{\psi}\operatorname{grad}\psi - \psi\operatorname{grad}\tilde{\psi}).\end{aligned}\right\} \quad (61)$$

Setzt man die allgemeine Lösung (55) für ein konservatives System in $\varrho = \psi\tilde{\psi}$ ein, so erhält man

$$\varrho = \psi\tilde{\psi} = \sum_n c_n\tilde{c}_n u_n\tilde{u}_n + \sum_{n\neq m} c_n\tilde{c}_m u_n\tilde{u}_m e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t}, \quad (62)$$

wofür wir schreiben wollen:

$$\varrho = \sum c_n\tilde{c}_n\varrho_{nn} + \sum_{n\neq m} c_n\tilde{c}_m\varrho_{nm}; \quad (62')$$

dann besteht, wie man durch Ausführung von

$$\tilde{\psi}_m H^*[\psi_n] - \psi_n\tilde{H}^*[\tilde{\psi}_m] = 0$$

analog (56) leicht erkennt, für jedes der Einzelglieder ϱ_{nn}, ϱ_{nm} ein (60), (61) entsprechender Erhaltungssatz (Klein, l. c.):

$$\operatorname{div}\mathfrak{i}_{nm} + \frac{\partial\varrho_{nm}}{\partial t} = 0, \quad (60')$$

wobei

$$\varrho_{nm} = u_n\tilde{u}_m e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t} \quad (61')$$

$$\mathfrak{i}_{nm} = \frac{-h}{4\pi i m}(\tilde{u}_m\operatorname{grad}u_n - u_n\operatorname{grad}\tilde{u}_m)e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t}$$

zu setzen ist und nach (39)

$$\int\varrho_{nm}\,d\tau = \int u_n\tilde{u}_m\,d\tau = 0 \text{ oder } 1$$

ist. Auf die Interpretation der Erhaltungssätze (57), (60) und (60') sowie der Konstanten c_n werden wir im IV. und V. Abschnitt noch ausführlich zu sprechen kommen.

3. Man gelangt zu einer relativistisch invarianten Verallgemeinerung der Grundgleichungen (52) für das Einelektronenproblem, wenn man in der klassisch-relativistischen Hamiltonschen Gleichung des Elektrons (Ladung e, Masse m, φ skalares, $\mathfrak{A}$ Vektorpotential):

$$H^* = \left(\frac{1}{c}p_0 + \frac{e}{c}\varphi\right)^2 - \left(p_x - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_x\right)^2 - \left(p_y - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_y\right)^2 - \left(p_z - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_z\right)^2 - m^2c^2 = 0$$

die Größen p_0, p_x, p_y, p_z durch (53) ersetzt (Schrödinger, Gordon, Klein, l. c.). Man erhält dann in ausführlicher Schreibweise:

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - 2i\alpha\left(\frac{\varphi}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \mathfrak{A}\operatorname{grad}\psi\right) + \alpha^2\left(\varphi^2 - \mathfrak{A}^2 - \frac{m^2c^2}{e^2}\right)\psi = 0, \quad (63)$$

wobei $\alpha = \frac{2\pi e}{hc}$ die Feinstrukturkonstante bedeutet, und eine zugehörige konjugiert komplexe Gleichung für $\tilde{\psi}$.

Vor kurzer Zeit sind indessen durch grundlegende Arbeiten von P. A. M. Dirac[14]) in der relativistischen Theorie des Elektrons so bedeutende Fortschritte erzielt worden, daß ein näheres Eingehen auf Gl. (63) hier nicht gerechtfertigt erscheint. Nach Dirac ist ein Hauptmangel der Differentialgleichung (63) darin zu erblicken, daß sie in $\frac{\partial}{\partial t}$ quadratisch (von der zweiten Ordnung) ist, so daß, wenn ψ zu einer Zeit t gegeben ist, die ψ-Funktion wegen der Unbestimmtheit in $\frac{\partial\psi}{\partial t}$

im nächsten Augenblick nicht mehr definiert ist, was den allgemeinen Forderungen der Quantentheorie zu widersprechen scheint (s. auch die statistische Deutung der Theorie, Abschn. V). Dirac ersetzt daher Gl. (63) und ihre konjugierte durch ein System von vier in $\hat{p}_0, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ linearen Differentialgleichungen für vier Funktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$, welche den allgemeinen quantentheoretischen Forderungen und dem Relativitätspostulat genügen, und kann zeigen, daß sich auf diese Weise zugleich eine relativistische Deutung der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese des Kreiselektrons („spining electron" oder magnetisches Elektron) ergibt[15]). Es kann jedoch auf diese Zusammenhänge hier nicht näher eingegangen werden.

II. Abschnitt.

Beispiele für Eigenwerte und Eigenfunktionen (Termberechnung nach der Polynommethode)[16]).

§ 1. Harmonischer Oszillator.

Eines der einfachsten mechanischen Beispiele ist der lineare harmonische Oszillator. Wir entnehmen der klassischen Mechanik den Ausdruck für die potentielle Energie:

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 , \tag{1}$$

wobei x die Elongation des Massenpunktes längs einer Geraden $-\infty < x < +\infty$, m seine Masse und ω die Kreisfrequenz der Schwingung bedeutet. Die zugehörige Wellengleichung wird dann für diesen eindimensionalen Fall nach Gl. (33), Abschn. I:*)

$$u'' + \frac{4\pi^2}{h^2} (2mW - m^2\omega^2 x^2) u = 0 \tag{2}$$

oder

$$u'' + (\lambda - \alpha^2 x^2) u = 0 \tag{2'}$$

mit

$$\lambda = \frac{8\pi^2 m W}{h^2}, \quad \alpha = \frac{2\pi m \omega}{h} . \tag{3}$$

Es handelt sich nunmehr darum, solche eindeutigen und stetigen Lösungen von (2) bzw. (2') zu ermitteln, welche im Unendlichen endlich bleiben bzw. verschwinden. Substituieren wir

$$\xi = \sqrt{\alpha}\, x , \tag{4}$$

so wird aus (2')

$$u'' + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - \xi^2\right) u = 0 . \tag{2''}$$

*) Wir bezeichnen im folgenden, da eine Verwechslung mit der Wirkungsfunktion weiterhin nicht mehr zu befürchten ist, den Energieparameter bei nicht-relativistischen Rechnungen mit W und behalten uns die Bezeichnung E für die relativistisch absolut normierte Energiegröße vor.

Machen wir den Ansatz:

$$u = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot v , \tag{5}$$

so erhält man die Differentialgleichung

$$v'' - 2\xi v' + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) v = 0 . \tag{6}$$

Um (6) zu lösen, setze man:

$$v = \sum_k a_k \xi^k , \tag{7}$$

woraus die Rekursionsformel für die Koeffizienten a_k folgt:

$$(k+2)(k+1) a_{k+2} + \left(-2k + \frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_k = 0 . \tag{8}$$

Ersichtlich bleiben nach (8) zwei Koeffizienten willkürlich, wie es dem Integral einer Differentialgleichung zweiter Ordnung entspricht. Falls man dafür sorgt, daß die Potenzreihe (7) mit dem Gliede $k = n$ abbricht, erhält man nach (5) eine Lösung u_n, welche überall endlich bleibt und im Unendlichen verschwindet, d. h. eine Eigenlösung der Differentialgleichung (2) bezw. (2''). Setzen wir

$$\frac{\lambda}{\alpha} = 2n + 1 , \quad n = 0 , 1 , 2 , \ldots \tag{9}$$

so verschwindet jedes a_k mit geradem bzw. ungeradem Index $k > n$, je nachdem n gerade oder ungerade ist. Daneben setzen wir fest: $a_1 = 0$ bzw. $a_0 = 0$; dann verschwinden nach (8) gleichzeitig alle ungeraden bezw. geraden Glieder der Reihe (7). Die Differentialgleichung (6) besitzt also polynomische Lösungen, welche als Hermitische Polynome $H_n(\xi)$ bezeichnet werden. Wir erhalten somit die Eigenlösungen:

$$u_n = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot H_n(\xi) , \tag{10}$$

wobei die ersten Hermitischen Polynome sind:*)

$$H_0(\xi) = 1 , \qquad H_1(\xi) = 2\xi ,$$
$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 , \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi ,$$
$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 , \ldots .$$

Wir haben nun noch zu zeigen, daß (10) bereits das vollständige System der Eigenfunktion (2) bzw. (2'') darstellt, d. h. daß jede nicht-polynomische Lösung von (6) auf keine Eigenlösungen von (2) führt. Eine rohe Abschätzung der Koeffizienten a_k für hohe Werte des Index k, welche für das Verhalten im Unendlichen allein maß-

*) Vgl. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. I, S. 76. — Es ist $v'' - 2\xi v' + 2nv = 0$ die „Differentialgleichung des Hermiteschen Polynoms $H_n(\xi)$".

gebend sind, ergibt:

$$a_{k+2} \sim \frac{2}{k} a_k .$$

Es folgt hieraus, daß v im Falle einer nicht abbrechenden Reihe für (positive) große Werte von ξ wie $e^{+\xi^2}$ anwächst, folglich auch u nach (5) für hinreichend große ξ wie $(\alpha + \beta\,\xi)\, e^{+\xi^2/2}$ über alle Grenzen wachsen würde.

Der harmonische Oszillator besitzt demnach nur ein diskontinuierliches Eigenwertspektrum. Aus (9) und (3) ergeben sich die Energieterme:

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\omega}{2\pi}, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (11)$$

Dieses Resultat ist in charakteristischer Weise von dem nach der früheren Quantentheorie (nach der Methode der Phasenintegrale) berechneten um die Termgröße $\frac{1}{2}\frac{\omega}{2\pi}$, die „Nullpunktsenergie" des Oszillators, verschieden.

§ 2. Wasserstoffatom (Kepler-Problem).

a) Nicht-relativistisches H-Atom (und Rotator mit freier Achse).

Bekanntlich hat die Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms den Anstoß zur Entwicklung der Quantentheorie der optischen Spektren und des periodischen Systems der Elemente gegeben. Es ist daher von größter Wichtigkeit, zu prüfen, wie sich die Prinzipien der Quantenmechanik an dem Bohr-Rutherfordschen Modell bewähren. Wir übernehmen daher für das einfachste atomare System mit einem Elektron den Ausdruck für die potentielle Energie:

$$V = -\frac{Ze^2}{r}, \qquad (12)$$

welcher der Coulombschen Anziehung eines Kerns (Ladung $+Ze$, Masse M) und eines Elektrons (Ladung $-e$, Masse m) entspricht, wenn r den Abstand von Kern und Elektron bedeutet ($Z = 1 : H$, $Z = 2 : He^+$, $Z = 3 : Li^{++} \ldots$). Dabei schematisieren wir das Atom zunächst als Einkörperproblem, indem wir die Mitbewegung des Kernes vernachlässigen ($M = \infty$). Dann lautet die Schrödingersche Wellengleichung:

$$\Delta u + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(W + \frac{Ze^2}{r}\right) u = 0. \qquad (13)$$

Die (13) entsprechende Hamilton-Jacobische Differentialgleichung der klassischen Mechanik ist in Polarkoordinaten r, ϑ, φ separierbar, und zwar auch dann noch, wenn man durch ein (schwaches) Magnetfeld, dessen Richtung mit $\vartheta = 0$ übereinstimmt, bzw. durch Übergang zur relativistischen Mechanik die ursprünglich vorhandenen Entartungen aufhebt. Dem entspricht es, daß man in der Wellenmechanik u in der Form eines Produktes von eingriffigen Funktionen ansetzt: $u = R \cdot \Theta \cdot \Phi$, wobei R nur von r, Θ nur von ϑ, Φ nur von φ abhängt. Diesem Ansatz zufolge zerfällt die partielle Differentialgleichung (2) in drei totale Differentialgleichungen für R, Θ und Φ. Es soll jedoch $\Theta \cdot \Phi$ in eine einzige Funktion Y zusammengefaßt werden, welche die Abhängigkeit von den Polarwinkeln ϑ, φ ausdrückt, so daß

$$u = R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi). \qquad (14)$$

Der Laplacesche Operator Δ ist in Polarkoordinaten:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]. \qquad (15)$$

Man erkennt nun leicht, daß (13) genüge geleistet wird, falls Y und R die beiden Differentialgleichungen befriedigen:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda Y = 0, \qquad (16)$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(A + \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}\right) R = 0, \qquad (17)$$

wobei

$$A = \frac{8\pi^2 m}{h^2} W, \quad B = \frac{8\pi^2 m e^2 Z}{h^2}, \quad C = -\lambda \qquad (18)$$

und λ einen eigenwertartigen Parameter bedeutet. (15) ist gleichbedeutend mit der Laplaceschen Differentialgleichung

$$\Delta^* Y + \lambda Y = 0, \qquad (16a)$$

wenn Δ^* den auf der Einheitskugel genommenen Operator divgrad bedeutet und ist die Differentialgleichung der (Maxwellschen) Kugelflächenfunktionen. Die Forderung der Eindeutigkeit, Endlichkeit und Stetigkeit läßt sich bekanntlich nur unter der Bedingung

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots; \qquad (19)$$

erfüllen. Die zu den Eigenwerten (19) gehörigen Kugelflächenfunktionen sind:

$$\left.\begin{aligned} Y_l(\vartheta, \varphi) &= P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} \\ P_l^m(\cos\vartheta) &= \sin^m\vartheta\,\frac{d^m P_l(\cos\vartheta)}{d(\cos\vartheta)^m}, \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

$$(-l \leq m \leq l)$$

wobei die ersten (nicht normierten) „Legendré-

schen Kugelfunktionen" $P_l = P_l^0$ lauten*):

$$P_0(x) = 1, \qquad P_1(x) = x$$
$$P_2(x) = \tfrac{3}{2}x^2 - \tfrac{1}{2}, \qquad P_3(x) = \tfrac{5}{2}x^3 - \tfrac{3}{2}x$$
$$P_4(x) = \tfrac{35}{8}x^4 - \tfrac{15}{4}x^2 + \tfrac{3}{8}, \ldots$$

Die Eigenfunktionen des winkelabhängigen Faktors von u sind also unabhängig vom Potentialansatz und gelten für beliebige Zentralkräfte, insbesondere auch im Falle einer völlig starren Bindung.

In dem letzteren Falle des starren Rotators mit freier Achse läßt sich das Problem übrigens sehr vereinfachen, da man von der Abhängigkeit von r ganz absehen kann. Denkt man als Modell des Rotators einen Massenpunkt m, welcher im Abstande a um ein festes Zentrum umläuft, so kann man in dem Ausdruck (15) für A, welcher der kinetischen Energie entspricht, $r = a$ und $\frac{\partial}{\partial r} = 0$ setzen; ferner kann $V = 0$ angenommen werden. Die Wellengleichung wird daher:

$$\frac{1}{a^2} A^* u + \frac{8\pi^2 m W}{h^2} u = 0, \qquad (21)$$

wozu nach (16a) und (19) und nach Einführung des Trägheitsmomentes $\Theta = m a^2$ die Energieterme

$$W_l = \frac{h^2}{8\pi^2 \Theta} l(l+1), \; l = 0, 1, 2, \ldots \qquad (22)$$

gehören. Diese unterscheiden sich von denen nach der früheren Quantentheorie berechneten dadurch, daß an Stelle des früheren l^2 jetzt $l(l+1)$ tritt (Bandenspektren, Zeeman-Effekt). Zugleich tritt hier in charakteristischer Weise der Fall der Entartung ein, insofern zu jedem Eigenwert W_l $2l+1$ Eigenfunktionen Y_{lm} gehören („Richtungsquantelung" in der früheren Theorie). —

Sodann untersuchen wir die zweite Differentialgleichung (17), welche ohne Spezialisierung der Konstanten A, B, C auch den Fall des relativistischen H-Atoms mitumfaßt. Führen wir die Bezeichnungen

$$A = -a^2, \quad \varrho = 2ar, \quad \beta = \frac{B}{2a} \qquad (23)$$

ein, so geht (17) über in:

$$\frac{d^2R}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho}\frac{dR}{d\varrho} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\beta}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right)R = 0. \qquad (17')$$

Wir machen den Ansatz:

$$R = e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot v, \qquad (24)$$

welcher uns von dem konstanten Glied $-\frac{1}{4}$ in der Klammer befreit; für v gilt dann:

$$v'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1\right)v' + \left(\frac{\beta - 1}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right)v = 0. \qquad (25)$$

Diese Differentialgleichung suchen wir durch einen Potenzreihenansatz

$$v = \varrho^\gamma (a_0 + a_1\varrho + a_2\varrho^2 + \cdots) = \varrho^\gamma \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \varrho^\nu = \varrho^\gamma g \qquad (26)$$

zu integrieren, wobei γ nicht notwendig ganzzahlig zu sein braucht (s. unter b). Durch Einsetzen von (26) in (25) ergibt sich für den Koeffizienten des Gliedes mit $\varrho^{\gamma-2}$:

$$\gamma(\gamma - 1) + 2\gamma + C = \gamma(\gamma + 1) + C = 0, \qquad (27)$$

also speziell für $C = -l(l+1)$:

$$\gamma = l \quad \text{oder} \quad \gamma = -(l+1). \qquad (27a)$$

Da aber $\gamma = -(l+1)$ einer Unendlichkeitsstelle bei $\varrho = 0$ entspricht, kommt weiterhin nur $\gamma = l$ in Betracht; es wird daher

$$v = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \varrho^{\nu+l}. \qquad (26a)$$

Nunmehr erhält man, indem man (26a) in (25) einsetzt und den Koeffizienten des Gliedes mit $\varrho^{\nu+l-1}$ gleich Null setzt, die zweigliedrige Rekursionsformel für die a_ν:

$$\{(\nu + l + 1)(\nu + l) + 2(\nu + l + 1) + C\} a_{\nu+1} + \{-(\nu + l) + \beta - 1\} a_\nu = 0. \qquad (28a)$$

Wir unterscheiden jetzt zwei Fälle:

1. $W < 0$. Dann ist a, und mithin auch ϱ und β reell. Man kann also die Reihe (26) (unabhängig vom Werte von C) mit dem Gliede $\nu = n_r$ zum Abbrechen bringen, indem man in (28a) den Koeffizienten von a_ν gleich Null setzt; dann wird

$$\beta = n_r + l + 1 = n_r + p = n \begin{cases} n_r, \, l = 0, 1, 2, \ldots \\ p = 1, 2, \ldots \end{cases} \qquad (29a)$$

d. h. gleich einer positiven ganzen Zahl ($n = 1, 2, 3, \ldots$). Wie aus (24) ersichtlich, bleibt dann R auch im Unendlichen endlich (bzw. verschwindet), d. h. R wird Eigenlösung der ursprünglichen Differentialgleichung (17) bzw. (17'). Unterliegt dagegen β nicht der Bedingung (29a), so bricht die Reihe (26) nicht ab und es gilt asymptotisch (ähnlich wie beim Oszillator) für große Werte des Index ν:

$$a_{\nu+1} = \frac{a_\nu}{\nu + l}$$

d. h. es wächst v für große Werte von ϱ wie e^ϱ an, also R wie $e^{+\varrho/2}$, was für Eigenlösungen nicht in Betracht kommt. Die Differentialgleichung (17) besitzt demnach für negative

*) Vgl. Courant-Hilbert, l. c., S. 66 ff.

Werte von W nur ein diskretes Eigenwertsspektrum. Die Eigen- bzw. Termwerte W selbst ergeben sich durch Einsetzen von (18) und (23) in (29). Es ergibt sich die berühmte Balmersche Termformel (R = Rydbergkonstante):

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2} = -\frac{R h Z^2}{n^2}. \quad (30)$$

Was die Eigenfunktionen des Kepler-Problems für $W < 0$ angeht, so wird nach dem Gesagten g in Gl. (26) ein Polynom vom Grade $n_r = p - 1$. Es genügt der linearen homogenen Differentialgleichung ($\beta = n$):

$$\varrho g'' + (2l + 2 - \varrho) g' + (n - l - 1) g = 0. \quad (31)$$

Hiermit vergleiche man die Differentialgleichung des Laguerreschen Polynoms*) $L_s(x) = y$:

$$xy'' + (1 - x) y' + sy = 0.$$

Durch $(2l+1)$-malige Differentiation entsteht successive, wenn wir $y^{(\nu)} = z, \ldots, y^{(2l+1)} = w$ setzen:

$$xz'' + (2 - x) z' + (s - 1) z = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$xw'' + (2l + 2 - x) w' + (s - 2l - 1) w = 0.$$

Diese Gl. stimmt mit (17) formal überein, wenn $s = n + l$ gesetzt wird. Es ist also $g = L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho)$ und wir erhalten demnach aus (24), (26) und (26a):

$$R = e^{-\varrho/2} \varrho^l \cdot L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho) \quad (32)$$

und schließlich, vgl. (14) und (20), bei vollständiger Indizierung der Eigenfunktionen:

$$u_{nlm} = e^{-\varrho/2} \varrho^l \cdot L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho) \cdot P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi}. \quad (33)$$

Die ersten (noch nicht normierten) Laguerreschen Polynome sind*):

$$L_0(x) = 1, \qquad L_1(x) = -x + 1$$
$$L_2(x) = x^2 - 4x + 2,$$
$$L_3(x) = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6,$$
$$L_4(x) = x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24.$$

Da die Energie des Systems nach (30) nur von der „Hauptquantenzahl" n abhängt, so ist ein Zustand W_n nach (33) noch weitgehend, nämlich n^2-fach ($l = 0, 1, \ldots, n-1$, Gl. (29a); $-l \leqq m \leqq l$), entartet. Beim Übergang zur relativistischen Mechanik wird die Entartung in l (Abschn. b), beim Einschalten eines Magnetfeldes die Entartung in m (Zeeman-Effekt, III, § 2) aufgehoben, beides wie in der früheren Theorie.

Ist $l = 0$, so verschwindet nach (20) die Winkelabhängigkeit von u; u ist zentralsymmetrische Lösung. Dies gilt insbesondere sowohl für den Wasserstoff-Grundzustand als auch für die Grundterme der Alkalien, im Gegensatz zu den Vorstellungen der früheren Theorie. Im Wasserstoff-Grundzustand ist außerdem $n = 1$; daher klingt $u = u_{100}$ nach (32) exponentiell mit r ab. u_0 normiert lautet:

$$u_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (33')$$

wobei $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ [Gl. (18) und (23)] den Radius der Bohrschen 1_1-Bahn (Grundbahn) bedeutet.

2. $W > 0$. In diesem Falle wird a und mithin auch ϱ und β rein imaginär. Wir setzen daher

$$a = \pm i a', \quad \varrho = \pm i \varrho', \quad \beta = \pm i \beta', \quad (34')$$

wobei a', ϱ', β' nunmehr reelle Größen sind. Wir erhalten auch dann wieder $\gamma = l$, aber die Reihe (26) bzw. (26a) kann nach (28a) für keinen Wert von β' abbrechen. β' bleibt daher unbestimmt und wir werden sogleich sehen, daß jedem Werte von β', mithin auch jedem Werte $W > 0$ eine Eigenlösung von (17) bzw. (17') entspricht. Die Wellengleichung des Kepler-Problems besitzt daher neben den diskreten Eigenwerten < 0 noch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum: jeder Energieterm $W > 0$ ist Eigenwert. Dem entspricht in der früheren Quantentheorie der Elektronenbahnen die Schar der kontinuierlich ineinander übergehenden („nicht gequantelten") Hyperbelbahnen neben der diskreten Schar der „gequantelten" Keplerellipsen. (Es ist übrigens auch in rein mathematischer Hinsicht von Interesse, in (17) eine Differentialgleichung zu besitzen, welche sowohl ein diskretes, als auch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum besitzt.)

Was die Eigenfunktionen für $W > 0$ angeht, so begnügen wir uns hier lediglich mit einer Abschätzung von deren asymptotischen Verhalten für große Werte von ϱ. Wir dürfen daher in (17') das Glied C/ϱ^2 gegenüber den beiden ersten Gliedern der Klammer weglassen, d. h. wir suchen eine asymptotische Lösung der Differentialgleichung, vgl. (34):

$$\frac{d^2 R}{d\varrho'^2} + \frac{2}{\varrho'} \frac{dR}{d\varrho'} + \left(\frac{1}{4} + \frac{\beta'}{\varrho'}\right) R = 0. \quad (17'')$$

Wir machen den (24) entsprechenden Ansatz:

$$R = e^{\pm i \frac{\varrho'}{2}} \cdot v \quad (24')$$

und dürfen dabei voraussetzen, daß v für große Werte von ϱ' gegenüber dem ersten Faktor eine „langsam veränderliche Funktion" von ϱ' darstellt, derart, daß größenordnungsmäßig gilt: $v' \sim v/\varrho'$, $v'' \sim v'/\varrho'$, ... Wir erhalten dann aus

*) Vgl. Courant-Hilbert, l. c., S. 77 ff.

(17″) und (24′):

$$v'' + \left(\frac{2}{\varrho'} \pm i\right) v' + \frac{\beta \pm i}{\varrho'} v = 0. \quad (25')$$

Hierin dürfen wir nach Annahme v'' und $2\,v'/\varrho'$ gegen die übrigen Glieder vernachlässigen und erhalten:

$$v' = \frac{-1 \pm \beta'}{\varrho'} v = \frac{b}{\varrho} v,$$

oder integriert:

$$v = C\varrho'^{b} = C\varrho'^{-1 \pm i\beta'} = \frac{C}{\varrho'} e^{\pm i\beta' \log \varrho'},$$

und daher für R, indem wir zum Reellen übergehen:

$$R \sim \frac{C}{\varrho'} \cos\left(\frac{\varrho'}{2} + \beta' \log \varrho' + \delta\right). \quad (35)$$

R verschwindet also für jeden Wert von β' im Unendlichen asymptotisch und daher ist jeder Energieterm $W > 0$ Eigenwert der Differentialgleichung (13).

b) Relativistisches H-Atom.

Wir fügen der vorstehenden Behandlung des Wasserstoff-Atoms nunmehr diejenige Ergänzung hinzu, welche dem Übergang von der nichtrelativistischen zur relativistischen Mechanik entspricht. Wir gehen aus von der Wellengleichung (Absch. I, Gln. (31) und (7b)):

$$\Delta\psi - \frac{1}{w^2}\ddot{\psi} = 0, \quad w = \frac{E}{p}, \quad (36)$$

wobei unter E und p die relativistischen Energie- und Impulsgrößen zu verstehen sind. Aus den Gleichungen

$$E - V = T = \frac{m c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c},$$

$$p^2 = \frac{m v^2}{1-\beta^2} = m^2 c^2 \left(\frac{1}{1-\beta^2} - 1\right)$$

(V potentielle, T kinetische Energie) erhält man zunächst durch Elimination von β

$$p^2 = \frac{1}{c^2}(E-V)^2 - m^2 c^2;$$

daher statt (36):

$$\Delta\psi - \frac{1}{E^2}\left[\frac{1}{c^2}(E-V)^2 - m^2 c^2\right]\psi = 0 \quad (36')$$

und mit dem Ansatz $\psi = u\, e^{\frac{2\pi i}{h} E t}$:

$$\Delta u + \frac{4\pi^2}{h^2}\left[\frac{1}{c^2}(E-V)^2 - m^2 c^2\right] u = 0. \quad (37)$$

Spalten wir von E den Anteil der relativistischen Ruheenergie des Elektrons $m c^2$ ab:

$$E = m c^2 + W, \quad (38)$$

und gehen mit dem Ansatz (12) in Gl. (37) ein, so ergibt sich bei Einführung von Polarkoordinaten nach leichter Rechnung, daß (37) ebenso wie (13) in die beiden Differentialgleichungen (16) und (17) zerfällt, wobei nur die Konstanten A, B, C in (18) durch

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{8\pi^2 m W}{h^2}\left(1 + \frac{W}{2 m c^2}\right), \\ B &= \frac{8\pi^2 m c^2 Z}{h^2}\left(1 + \frac{W}{m c^2}\right) \\ C &= \alpha^2 Z^2 - \lambda^2 = \alpha^2 Z^2 - l(l+1), \\ &\left(\alpha = \frac{2\pi e^2}{h c}\right) \end{aligned}\right| \quad (39)$$

zu ersetzen sind. Die allgemeine Durchführung der Rechnung ist weiterhin wörtlich dieselbe wie oben, nur die Auflösung der speziellen Gleichungen, in welche die Konstanten A, B, C eingehen, ergibt abgeänderte Resultate.

Aus (27) ergibt sich bei Einsetzen des Wertes C in (39) für γ, Ansatz (26):

$$\gamma = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2 Z^2}, \quad (27b)$$

also im Gegensatz zu (27a) kein ganzzahliger Wert. Von den beiden Vorzeichen kommt aber weiterhin nur das obere in Betracht, da das untere eine (nicht integrable) Unendlichkeitsstelle bei $\varrho = 0$ zur Folge hätte. Wir bezeichnen den ausgewählten Wert von γ durch $\gamma = l'$. Besonderes Interesse beansprucht der Fall $l = 0$ (s-Term), wobei nach (26) und (27b) auch bei Verwendung des oberen Vorzeichens bei $\varrho = 0$ eine „schwache" Unendlichkeitsstelle vorliegt ($l' \sim -\frac{1}{2}\alpha^2 Z^2 < 0$). Den Wert $l = 0$ wird man gleichwohl nicht auszuschließen haben, nicht nur um einen krassen Widerspruch zur Erfahrung zu vermeiden (Grundzustand des H-Atoms!), sondern auch weil eine genauere mathematische Analyse der die Orthogonalfunktionen aussondernden „Randbedingungen" die Berechtigung der Annahme $l = 0$ ergeben dürfte. Weiterhin haben wir in (26a) und (28a) nur l durch l' zu ersetzen und in die Rekursionsformel (28a) den abgeänderten Wert von C einzusetzen. Hieraus ergibt sich: Im Falle $W < 0$ läßt sich die Reihe (26) durch die spezielle Wahl der Konstanten β, Gl. (23):

$$\beta = n_r + l' + 1 = l' + p = n' \begin{cases} n_r = 0, 1, 2, \dots \\ p = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (29b)$$

zum Abbrechen bringen, wobei aber n' keine ganze Zahl ist. Die Werte (29b) sind daher Eigenwerte von (17′), während jede Lösung, welche (29b) nicht genügt, auf keine Eigenlösung des Problems führt. Daneben ist aber auch jeder Wert $W > 0$ Eigenwert; die zugehörigen Eigenfunktionen sind asymptotisch entsprechend (35)

zu bilden. Durch Einsetzen von (39) in (29b) erhält man für die diskreten Eigenwerte $W<0$:

$$-\frac{B^2}{4A}=\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2}\cdot\frac{\left(1+\frac{W}{mc^2}\right)^2}{W\left(1+\frac{W}{2mc^2}\right)}=n'^2$$

und hieraus bei Einführung der Feinstrukturkonstanten $\alpha=\frac{2\pi e}{hc}$ nach einiger Umformung:

$$1+\frac{W}{mc^2}=\frac{1}{\sqrt{1+\frac{\alpha^2 Z^2}{n'^2}}}. \qquad (40)$$

Diese Formel stimmt mit der bekannten Sommerfeldschen Feinstrukturformel überein, wenn wir n' durch das Sommerfeldsche S ersetzen; dabei ist, vgl. (27b) und (29b):

$$n'=p-\frac{1}{2}\left(l+\frac{1}{2}\right)\sqrt{1-\frac{\alpha^2 Z^2}{(l+\frac{1}{2})^2}} \qquad (41)$$
$$=n-\frac{\alpha^2 Z^2}{2(l+\frac{1}{2})}+\cdots$$

$(n=p+l)$; andrerseits (l. c.):

$$S=n_r+k\sqrt{1-\frac{\alpha^2 Z^2}{k^2}}=n-\frac{\alpha^2 Z^2}{2k}+\cdots \qquad (42)$$

$(n=n_r+k)$. Der Vergleich der Formeln (41) und (42) zeigt, daß n' mit S identisch wird, wenn man $k=l+\frac{1}{2}$ setzt, d. h. halbzahlige azimutale Quantenzahlen k ($k=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\ldots$) in die Sommerfeldsche Formel einführt. Da sich aber mit Sicherheit die Feinstrukturformel nur mit ganzzahligen k an den spektroskopischen Erfahrungen verifizieren läßt, so ergibt sich die Alternative: daß entweder bei dem hier zugrunde gelegten Modell des H-Atoms irgendein wesentlicher Zug nicht berücksichtigt ist, oder aber die Formulierung der zugrunde gelegten quantentheoretischen Prinzipien noch einen Mangel aufweist. Im ersteren Sinne ist die Diskrepanz nach der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese des Kreiselelektrons zu deuten, der zufolge sich die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kernfeld komplizierter gestaltet, als hier angenommen wurde. Nach Dirac[14]) hingegen muß der Grund für das Versagen der durchgeführten Rechnung an der Erfahrung in der Formulierung der Grundprinzipien gesucht werden; denn nach der Diracschen Theorie des magnetischen Elektrons ist das Spinphaenomen eine bloße analytische Folge der (relativistisch invarianten) Grundgleichungen (vgl. Abschn. I, § 5, 3). Führt man die Berechnung der relativistischen Termniveaus auf Grund der Diracschen Ansätze durch[17]), so ergibt sich, daß jedes (zu gemeinsamem n gehöriges) Termniveau l mit Ausnahme des tiefsten $l=0$ in zwei Terme aufspaltet, was formal einer Ersetzung von l durch $j=l\pm\frac{1}{2}$ (j „innere Quantenzahl") in der Formel (41) entspricht, während $l=0$ durch $j=\frac{1}{2}$ zu ersetzen ist. Damit erweist sich das Wasserstoffspektrum als ein echtes Dublettspektrum („relativistische Dubletts"), wie es für die Alkalien charakteristisch ist, jedoch von so besondrer Art, daß je zwei Niveaus mit gleichem j aber verschiedenem l ($l=j\pm\frac{1}{2}$; nur das oberste Niveau mit größtem j ist einfach) in der Lage der Sommerfeldschen relativistischen Niveaus zusammenfallen. Der Dublettcharakter des Wasserstoffspektrums äußert sich indessen im Zeeman-Effekt (Hansen[18])). Die exakte Übereinstimmung der durch die Spinstörung verschobenen Terme mit den nach der Sommerfeldschen Feinstrukturformel berechneten und mit der Erfahrung übereinstimmenden Terme darf als eine schöne Bestätigung für den relativistischen Ursprung des Elektronenmagnetismus angesehen werden.

c) Mitbewegung des Kernes.

Schließlich sehen wir von der oben gemachten Idealisierung ab, bei der wir die Rückwirkung des Elektrons auf den Kern vernachlässigten, indem wir dessen Masse M als unendlich annahmen, d. h. wir betrachten nunmehr das H-Atom als Zweikörperproblem. Die Schrödingersche Funktion u wird dann eine Funktion von sechs Koordinaten, den Kartesischen Koordinaten x_1, y_1, z_1 des Elektrons und den Koordinaten x_2, y_2, z_2 des Kerns und die Wellengleichung lautet (in nicht-relativistischer Näherung):

$$\frac{1}{m}\Delta_1 u++\frac{1}{M}\Delta_2 u+\frac{8\pi^2}{h^2}\left(W+\frac{Ze^2}{r}\right)u=0 \qquad (43)$$

mit

$$\Delta_1=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\ldots,\quad \Delta_2=\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\ldots,$$

$$r=\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}.$$

Es ist nun zweckmäßig, statt $x_1,\ldots z_2$ die relativen Koordinaten x, y, z und die Schwerpunktskoordinaten des Systems ξ, η, ζ einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} x&=x_1-x_2, & (m+M)\,\xi&=mx_1+Mx_2\\ y&=y_1-y_2, & (m+M)\,\eta&=my_1+My_2\\ z&=z_1-z_2, & (m+M)\,\zeta&=mz_1+Mz_2 \end{aligned}\right\} \qquad (44)$$

Dann ergibt eine leichte Umformung:

$$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{M'}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2}\right)$$
$$+\frac{8\pi^2}{h^2}\left(W+\frac{Ze^2}{r}\right)u=0 \qquad (45)$$

mit

$$\mu = \frac{m M}{m + M}, \quad M' = M + m. \tag{46}$$

(μ ist die sog. „resultierende Masse", nahe gleich der Elektronenmasse.) Wir können nunmehr Gl. (45) in den neuen Koordinaten separieren; durch den Ansatz

$$u = f(\xi, \eta, \zeta) \cdot g(x, y, z) \tag{47}$$

zerfällt die partielle Differentialgleichung (27) in zwei partielle Differentialgleichungen, von denen die erste nur von ξ, η, ζ, die zweite nur von x, y, z abhängt:

$$\frac{1}{M'}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2}\right) + \frac{8\pi^2 T}{h^2} f = 0, \tag{48}$$

$$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2}\right) + \frac{8\pi^2}{h^2}\left(W - T + \frac{Z e^2}{r}\right) g = 0. \tag{49}$$

Ersichtlich ist Gl. (45) erfüllt, wenn f und g für einen beliebigen Wert des Parameters T den Gl. (48) und (49) genügen. Gl. (48) entspricht nun der kräftefreien translatorischen Bewegung der im Schwerpunkt vereinigten Masse M' mit der kinetischen Energie T. Die Eigenfunktionen f sind rein periodisch in ξ, η, ζ:

$$f = e^{\pm i(k_1 \xi + k_2 \eta + k_3 \zeta)},$$
$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = k^2 = \frac{8\pi^2 M'}{h^2} T \tag{50}$$

und jeder Wert $T \geqq 0$ ist Eigenwert (sofern wir nicht etwa die Bewegungsfreiheit des Systems durch „Wände" beschränken). Andrerseits ist (49) die Wellengleichung des Keplerproblems mit festem Zentrum, vgl. Gl. (13), aber mit einer im Verhältnis $1 : \left(1 + \frac{m}{M}\right)$ verkleinerten Masse μ. Die spektrale Äußerung dieses Umstandes ist die Rydberg-Korrektion:

$$R = \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} R_\infty, \qquad R_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \tag{51}$$

für die „innere" Systemenergie $W - T$, wie sie die Erfahrung bestätigt. Zur gleichen Rydberg-Korrektion führt auch die relativistische Behandlung des Wasserstoff-Zweikörperproblems.

III. Abschnitt.

Störungstheorie.

§ 1. Allgemeine Ansätze (Methode der Variation der Konstanten[19]).

Sei H^0 die Hamiltonsche Funktion eines abgeschlossenen (ungestörten) Systems und seien ψ_n die zugehörigen Eigenfunktionen, so nimmt die als „Methode der Variation der Konstanten" bezeichnete Störungsrechnung ihren Ausgang von der Schwingungsgleichung (52), Abschn. I:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi_n}{\partial t} = H^0[\psi_n]. \tag{1}$$

Der allgemeinste Zustand des abgeschlossenen Systems wird dann nach I, (54) und (55) beschrieben durch

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c_n u_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}, \tag{2}$$

wobei die Konstanten c_n der Bedingung I, Gl. (59) genügen. Das kontinuierliche Eigenwertspektrum lassen wir außer acht (s. unten).

Wird nun ein solches System durch Einwirkung äußerer Kräfte gestört, so wird für ψ eine Schwingungsgleichung gelten:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = H[\psi] = H^0[\psi] + H^1[\psi], \tag{3}$$

wobei die Hamilton-Funktion H^1 den störenden Kräften Rechnung trägt, welche auch explizite von der Zeit abhängen dürfen. Dann ist es immer noch möglich, Gl. (3) durch einen Ansatz (2) zu befriedigen, sofern man nur die Größen c_n nicht mehr als Konstanten, sondern als Funktionen der Zeit auffaßt. Sofern man H^1 als von geringerer Größenordnung als H^0 annimmt, sind die c_n „langsam veränderliche" Größen, ähnlich wie die „Bahnelemente" in der astronomischen Störungstheorie. Setzt man (2) in (3) ein, so ergibt sich mit Rücksicht auf (1),

$$\frac{h}{2\pi i}\sum_n \frac{d c_n}{d t}\psi_n = H^1[\psi_n]$$

und hieraus, indem man mit $\bar{\psi}_m$ multipliziert, über den Konfigurationsraum integriert und dabei Orthogonalität und Normierung der ψ_n, ψ_m berücksichtigt:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{d c_m}{d t} = \int \bar{\psi}_m H^1[\psi_n]\, d\tau = \sum_k c_k H^1_{mk}, \tag{4}$$

wenn man die „Matrixelemente"

$$H^1_{mk} = \int \bar{\psi}_m H^1[\psi_k]\, d\tau = \Phi_{mk} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_k - W_m)t} \tag{5a}$$

$$\Phi_{mk} = \int \bar{u}_m H^1[u_k]\, d\tau \tag{5b}$$

einführt. Wir können daher statt (4) auch schreiben:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{d c_m}{d t} = \sum_k c_k \Phi_{mk} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_k - W_m)t}. \tag{6}$$

Wenn nun H^1 von t nicht mehr abhängt, so ist (6) ein unendliches System von linearen totalen Differentialgleichungen mit zeitlich periodischen Koeffizienten. Es entspricht aber der in diesem Abschn. durchzuführenden Störungsrechnung (Einschalten eines elektrischen oder mag-

netischen Feldes, elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen beim He-Atom; auf Dispersionstheorie gehen wir im Rahmen dieses Berichtes nicht ein). H^1 und damit auch Φ_{mk} in Gl. (6) als langsam veränderlich anzusehen gegenüber dem raschen Wechsel der Phase des Exponentialfaktors. Auf die näherungsweise Integration des Differentialgleichungssystems (6) wird es dann ankommen. Ein Näherungsverfahren zur Auflösung von (6) besteht allgemein darin, daß man rechterhand zunächst diejenigen Werte für die Konstanten c_n einsetzt, welche dem Beginn der Störung ($t = 0$) entsprechen. Dann liefert die Integration von (6) eine erste Näherung für die Zeitabhängigkeit der c_n. Setzt man hierauf diese erste Näherung wieder rechterhand ein, so ergibt sich eine zweite Näherung, usw. Es soll hier dieses Verfahren in erster Näherung zunächst allgemein durchgeführt werden.

a) Fall der Nichtentartung.

Das System befinde sich zu Beginn der Störung in dem Zustand n. Es sei also für $t = 0$:

$$c_n = 1, \quad c_m = 0 \ (m \neq n) \tag{7}$$

und das Differentialgleichungssystem (6) wird:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{dc_n}{dt} &= \Phi_{nn}\, c_n \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{dc_m}{dt} &= \Phi_{nm}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n)t} \quad (n \neq m). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Integriert man (8) in bezug auf die Anfangsbedingungen (7), so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} c_n &= e^{\frac{2\pi i}{h}\Phi_{nn}t} \\ c_m &= \Phi_{nm}\,\frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n)t} - 1}{W_m - W_n} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und daher nach (2) und (7):

$$\psi = u_n\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n + \Phi_{nn})t} + \sum_{m \neq n}{}' \Phi_{nm} u_m \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n)t} - 1}{W_m - W_n}. \tag{10}$$

Die ψ-Funktion (10) beschreibt den Zustand des Systems unmittelbar nach der Störung (erste Näherung!). Daß in dem Exponenten des ersten Gliedes an Stelle von W_n die Summe $W_n + \Phi_{nn}$ auftritt, besagt, daß der Eigenwert W_n eine Eigenwertstörung von der Größe Φ_{nn} erlitten hat. Die übrigen Zustände $W_m \neq W_n$ werden um so mehr angeregt werden, je größer $|\Phi_{nm}|$ ist. Da, wie in Abschn. IV, § 1 (bzw. Abschn. V, § 2) gezeigt werden soll, die „Stärke der Anregung des Zustandes m" (gleich „Wahrscheinlichkeit der Anregung des Zustandes m") proportional $|c_m|^2$ ist, ergibt sich diese nach (10) unmittelbar nach der Störung proportional mit $|\Phi_{nm}|^2 t^2$.

b) Fall der Entartung.

Wir nehmen an, der Energieterm W_k, dessen Störung wir untersuchen, sei s-fach entartet, d. h. es gehören zu ihm s linear unabhängige Eigenfunktionen $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \ldots, \psi_{ks}$. Zur Zeit $t = 0$ sei:

$$\left.\begin{aligned} &c_{k1}, c_{k2}, \ldots, c_{ks} \neq 0, \quad \sum_{m=1}^{s} |c_{km}|^2 = 1, \\ &\text{alle übrigen } c_{h\bar{k}} = 0 \ (h \neq k). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Setzt man die Anfangsbedingungen (11) in (6) rechterhand ein, so erhält man für die c_{km} ($m = 1, 2, \ldots, s$) das endliche lineare Differentialgleichungssystem mit konstanten Koeffizienten Φ_{ml} (wobei wir in den Gln. (12) bis (15) den Index k unterdrücken):

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{dc_m}{dt} = \sum_{l=1}^{s} c_l \Phi_{ml}. \tag{12}$$

Ein solches wird bekanntlich durch einen Ansatz

$$c_m = \gamma_m e^{\frac{2\pi i}{h}\varepsilon t} \tag{13}$$

integriert, wo die γ_m Konstanten sind; durch Substitution von (13) in (12) erhält man so das lineare homogene Gleichungssystem für die γ_m:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_1(\Phi_{11} - \varepsilon) + \gamma_2\,\Phi_{12} + \cdots + \gamma_s\,\Phi_{1s} &= 0 \\ \gamma_2\,\Phi_{21} + \gamma_2(\Phi_{22} - \varepsilon) + \cdots + \gamma_s\,\Phi_{2s} &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ \gamma_s\,\Phi_{s1} + \gamma_s\,\Phi_{s2} + \cdots + \gamma_s(\Phi_{ss} - \varepsilon) &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

welches nur dann (nicht identisch verschwindende) Auflösungen besitzt, wenn ε eine Wurzel der Gleichung s-ten Grades ist:

$$\begin{vmatrix} \Phi_{11} - \varepsilon, & \Phi_{12}, & \ldots, & \Phi_{1s} \\ \Phi_{21}, & \Phi_{22} - \varepsilon, & \ldots, & \Phi_{2s} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \Phi_{s1}, & \Phi_{s2}, & \ldots, & \Phi_{ss} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{15}$$

Sei ε_l eine der s reellen Lösungen von (15) ($\Phi_{mk} = \bar{\Phi}_{km}$), so sind hiermit auch die Konstanten γ_m, welche wir füglich mit γ_{lm} bezeichnen, durch (14) in ihren Verhältnissen bestimmt. Die zu ε_l gehörige (angenäherte) Lösung $\psi_l = \psi_{kl}$ der ursprünglichen Differentialgleichung (3), an welche sich die gestörte Eigenfunktion stetig anschließt, lautet dann nach (2):

$$\psi_{kl} = \sum_{m=1}^{s} c_{lm}\psi_{km} = \sum_{m=1}^{s} \gamma_{ml} u_{km} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_k + \varepsilon_l)t}. \tag{16}$$

Die Gesamtheit der s Werte ε_l ergibt die Aufspaltung des ursprünglich entarteten Eigenwertes W_k. In dem Falle jedoch, daß mehrere Wurzeln von (15) zusammenfallen, ist die Entartung in erster Näherung nur teilweise aufgehoben und man muß, um sie vollständig zu beseitigen, zu höheren Näherungen fortschreiten.

Gl. (16) bedeutet von der Eigenwertstörung ε_l abgesehen („nullte Näherung") zunächst nur eine lineare orthogonale Substitution der ursprünglichen Eigenfunktion ψ_m; denn sofern diese ursprünglich orthogonal und normiert waren sind wegen

$$\sum_{m=1}^{s} \gamma_{lm}\gamma_{l'm} = \delta_{ll'}$$

nach (11) und (14) auch die ψ_l zu einander orthogonal und normiert („Hauptachsentransformation"). Es bietet nun keine Schwierigkeit, die erste Näherung auch im Falle der Entartung unter Mitberücksichtigung der von W_{km} verschiedenen Energieterme W_{ki} (W_k ein i-facher Eigenwert) nach der unter a) gekennzeichneten Methode vollständig zu berechnen. Man findet als gestörte Eigenfunktion, vgl. (16):

$$\left.\begin{aligned} \psi = \psi_{kl} + \sum_{W_k \neq W_k}{}' \sum_{i} \Phi_{ki} u_{ki} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W_k - W_k)t} - 1}{W_k - W_k} \\ \Phi_{ki} = \int \tilde{u}_{kl} H^1 [u_{ki}]\, d\tau\,. \end{aligned}\right| \tag{17}$$

Was die Anwendung dieser allgemeinen Ansätze anlangt, beschränken wir uns in diesem Abschn. auf die Störung von abgeschlossenen Systemen. Später wollen wir dieselben zur Berechnung der Lichtabsorption verwenden (Abschn. V, § 5). Bezüglich anderer unperiodischer Vorgänge verweisen wir auf den Bericht von G. Wentzel: „Die unperiodischen Vorgänge in der Wellenmechanik", Physik. Zeitschr. **29**, 321, 1928.

§ 2. Anwendung auf Stark-Effekt und Zeeman-Effekt.

1. Stark-Effekt. Befindet sich ein Wasserstoffatom in einem nach der z-Achse gerichteten homogenen elektrischen Feld F, so ist zu der Hamilton-Funktion des ungestörten Keplerproblems ein Störungsglied $H^1 = eFz$ hinzuzufügen. Das ungestörte (nicht relativistische) System ist entartet, da einem Energiewert $W_n = -Rh/n^2$ noch mehrere (n^2) Quantenzahltripel n, l, m, zugeordnet werden können. Die konsequente Anwendung der in § 1 beschriebenen Methode wird dann darin bestehen, daß man zunächst nach der Vorschrift von (5b) die Matrixelemente

$$\Phi_{nlm,nl'm'} = eF \int z \tilde{u}_{nlm} u_{nl'm'}\, d\tau \tag{18}$$

(u_{nlm} die Eigenfunktionen des Keplerproblems, Abschn. II, § 2, Gl. (33)), berechnet und hierauf eine algebraische Gleichung vom Typus (15) löst. Diese Methode, welche der von Bohr in die frühere Quantentheorie der Elektronenbahnen eingeführte Methode der säkularen Störungen entspricht, ist von Schrödinger für die Wellenmechanik durchgeführt worden. Es ergibt sich für die Energiestörung erster Ordnung die bekannte Termaufspaltungsformel:

$$\varepsilon^{(1)} = \frac{3}{8}\frac{h^2 F}{\pi^2 m e} n k = \frac{3}{8}\frac{h^2 F}{\pi^2 m e} n (k_1 - k_2), \tag{19a}$$

wobei k eine Größe bedeutet, deren Wertemannigfaltigkeit und Vielfachheit mit derjenigen der Differenz der „parabolischen Quantenzahlen" k_1 und k_2 (k_1, $k_2 = 0, 1, 2, \ldots$) bei ursprünglicher Einführung parabolischer Koordinaten übereinstimmt, dieser Differenz also gleichgesetzt werden kann. Die Durchführung der Rechnung erweist sich indessen als ziemlich umständlich, so daß wir hier auf die Originalmitteilung verweisen [20]).

Auf rascherem Wege gelangt man zum Ziel, indem man das Problem gleich von Anfang an in parabolischen Koordinaten ξ_1, ξ_2 und dem Drehwinkel φ ansetzt (Separationsmethode). Die ursprüngliche partielle Differentialgleichung zerfällt dann in drei totale Differentialgleichungen mit ξ_1, ξ_2, φ als unabhängigen Veränderlichen; die Differentialgleichungen in ξ_1 und ξ_2 sind dann von solchem Typus, daß ihre Eigenwerte stets einfach sind (Sturm-Liouvillesches Eigenwertproblem), und man kann daher die einfachere Störungsrechnung des Falles der Nichtentartung anwenden. Auf diesem Wege läßt sich die Rechnung auch bis zu Störungsgliedern proportional mit F^2 ohne allzu großen Rechenaufwand durchführen (I. Waller [21]) und G. Wentzel [21]), vgl. auch A. Sommerfeld, Atombau [16]); die Reihenmethoden dieser Autoren weichen zwar im einzelnen voneinander ab, knüpfen aber alle an die Separation der Variabeln an). Man findet so für den Stark-Effekt zweiter Ordnung:

$$\varepsilon^{(2)} = -\frac{h^2 F^2}{16(2\pi e)^6 m^3} n^4 \{17 n^2 - 3(k_1 - k_2)^2 - 9m^2 + 19\}. \tag{19b}$$

($m = 0, 1, 2, \ldots$, die φ entsprechende Quantenzahl; $n = m + k_1 + k_2 + 1$). Dabei zeigt es sich, daß der wellenmechanisch berechnete Term proportional mit F^2 gegenüber dem auf Grund der früheren Quantentheorie berechneten (Epstein) gewisse Abweichungen besitzt. Die Er-

fahrungen an H-Kanalstrahlen scheinen nach neuesten Untersuchungen von H. Rausch v. Traubenberg und R. Gebauer Formel (19b) zu bestätigen.

2. Zeeman-Effekt. Die Energieänderung des Wasserstoffatoms in einem äußeren homogenen Magnetfeld H ergibt sich auch wellenmechanisch am einfachsten im Anschluß an das Larmorsche Theorem: In bezug auf ein mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{v} = \frac{1}{2}\frac{e}{\mu}\frac{H}{c}$ (μ = Elektronenmasse) um die z-Achse ($\vartheta = 0$) rotierendes Koordinatensystem r, ϑ, ψ ist die Bewegung eines punktförmigen Elektrons (bis auf Größen der Ordnung $\mathfrak{v}^2$) dieselbe wie im ruhenden Koordinatensystem r, ϑ, φ bei Abwesenheit des Magnetfeldes. Es muß daher auch die Energiefunktion für beide Systeme formal, d. h. bis auf die Bezeichnung der Koordinaten dieselbe sein. Nun ist die kinetische Energie in bezug auf das rotierende System:

$$T = \frac{\mu}{2}(\dot r^2 + r^2\dot\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta\,\dot\psi^2)$$
$$= \frac{\mu}{2}[\dot r^2 + r^2\sin^2\dot\vartheta + r^2\sin^2\vartheta\,(\dot\varphi + \mathfrak{v})^2]$$
$$= T^0 + p_\varphi\mathfrak{v} + \cdots$$

Dabei bedeutet T^0 die kinetische Energie im ruhenden System ohne Magnetfeld, $p_\varphi = m r^2\sin^2\vartheta\,\dot\varphi$ des Impulsmoment um die z-Achse; es ist daher:

$$H^1 = p_\varphi\mathfrak{v} \to \frac{h\mathfrak{v}}{2\pi i}\frac{\hat c}{\hat c\varphi}.$$

Wir untersuchen die magnetische Aufspaltung eines durch die Quantenzahlen n, l charakterisierten Spektralterms. Beachtet man, daß für das ungestörte Problem der von φ abhängige Faktor $e^{im\varphi}$ ist, also

$$\frac{\hat c\,u_{nlm}}{\hat c\varphi} = im\,u_{nlm},$$

so ergibt sich nach Gl. (5b) und mit Rücksicht auf Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen u_{nlm}:

$$\Phi_{nlm,\,nlm'} = \frac{h}{4\pi i}\cdot\frac{eH}{\mu c}\int \bar u_{nlm}\frac{\hat c\,u_{nlm'}}{\hat c\varphi}\,d\tau$$
$$= \frac{eH}{4\pi\mu c}m h\,\delta_{mm'}. \qquad (20)$$

Die Termaufspaltung wird daher nach (15) ebenso wie in der früheren Quantentheorie durch

$$\varepsilon^{(1)} = \frac{eH}{4\pi\mu c}m h \qquad (21)$$

gegeben, wobei m alle ganzzahligen Werte zwischen $-l$ und $+l$ durchläuft. Dieses Resultat gilt nach Ableitung für ein beliebiges zentralsymmetrisches Atomfeld. Daß die „Matrix" (20) nur Diagonalelemente in m besitzt und daher eine so einfache Erledigung der Aufgabe möglich ist, liegt daran, daß das Polarkoordinatensystem r, ϑ, φ dasjenige Koordinatensystem ist, in welchem sich das dynamische Problem des Wasserstoffatoms im homogenen Magnetfeld (ebenso wie in der früheren Theorie) separieren läßt.

§ 3. Resonanzentartung. Heliumatom. Homöopolare chemische Bindung.

Bei mechanischen Systemen, welche, wie die Atome, aus gleichen und gleichartigen Kräften unterworfenen Teilchen bestehen (Elektronen, Coulombsche Kräfte), tritt eine besondere, für die Quantenmechanik charakteristische Entartung auf, die sog. „Resonanz-" oder „Austauschentartung" (W. Heisenberg[23]). Wir erläutern die hierbei auftretenden Verhältnisse zunächst an dem für die Atomdynamik wichtigsten Beispiele des Heliumatoms mit seinen zwei Elektronen.

1. Die Wellengleichung des He-Problems lautet[24]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\hat c\,\psi}{\hat c\,t} &= H^0[\psi] + H^1[\psi] \\ H^0 = T_1 + T_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2},\; H^1 &= +\frac{e^2}{r_{12}}\cdot \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

T_1 und T_2 bedeuten die kinetischen Energien der beiden Elektronen (als Operatoren aufzufassen), r_1 und r_2 ihre Abstände vom (ruhend angenommenen) Kern und r_{12} der gegenseitige Abstand derselben. Dabei fassen wir das Problem als ein Störungsproblem auf, indem wir uns zunächst die Wellengleichung des Zwei-Elektronenproblems bei alleiniger Berücksichtigung der Coulombschen Anziehungskraft des Z-fach geladenen Kernes auf die beiden Elektronen gelöst denken ($Z = 2 : He$, $Z = 3 : Li^+$, $Z = 4 : Be^{++}$, usf.) und erst nachträglich die Wechselwirkung der Elektronen als „Störung" berücksichtigen. Die Eigenfunktionen des ungestörten Problems sind einfach die Produkte aus den Eigenfunktionen des Keplerproblems, welche wir in Abschn. II, § 2 (Gl. (33)) ermittelt haben. Numerieren wir die beiden Elektronen bzw. deren Koordinaten in willkürlicherweise durch die Ziffern (1) und (2) und bezeichnen wir die Wasserstoffeigenfunktionen kurz mit $\psi_n(1)$ und $\psi_m(2)$, wobei die Indizes n und m auf zwei beliebige Zustände hindeuten und speziell die Bedeutung der Hauptquantenzahlen dieser Zustände besitzen sollen, so ist bei Vernachlässigung von H^1

$$\psi = \psi_n(1)\,\psi_m(2) \qquad (23a)$$

eine Lösung der Differentialgleichung (22), wobei

$$\left.\begin{aligned} \psi_n(1) &= u_n(1)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}, \\ \psi_m(2) &= u_m(2)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t} \end{aligned}\right\} \quad (24)$$
$$\left(W_n = -\frac{R\,h\,Z^2}{n^2}, \quad W_m = -\frac{R\,h\,Z^2}{m^2}\right)$$

Lösungen der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi_n(1)}{\partial t} &= \left\{-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\Delta_1 - \frac{Z e^2}{r_1}\right\}\psi_n(1) \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi_m(2)}{\partial t} &= \left\{-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\Delta_2 - \frac{Z e^2}{r_2}\right\}\psi_m(2) \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

sind, wie man sofort bei Multiplikation der ersten dieser Gleichungen mit $\psi_m(2)$, der zweiten mit $\psi_n(1)$ und darauffolgender Addition erkennt. Neben (23a) ist aber auch

$$\varphi = \psi_n(2)\,\psi_m(1) \quad (23b)$$

eine Lösung des ungestörten Problems. Da nach (24)

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \psi_n(1)\,\psi_m(2) \\ &= u_n(1)\,u_m(2)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n + W_m)t} \\ \text{und} \\ \varphi &= \psi_n(2)\,\psi_m(1) \\ &= u_n(2)\,u_m(1)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n + W_m)t} \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

zu demselben Eigenwert $W_n + W_m$ gehören, liegt also Entartung vor, und zwar eine einfache, welche nur dann aufgehoben ist, wenn $n = m$ ist, da in diesem Falle ψ und φ miteinander identisch werden. (Man mache sich deutlich, daß die beiden Funktionen ψ und φ für $n \neq m$ im sechsdimensionalen Konfigurationsraume der Koordinaten ganz verschiedene funktionale Abhängigkeit bedeuten. Die beim *He*-Problem auftretenden Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei dem in mathematischer Hinsicht so verwandten zweidimensionalen Problem einer schwingenden quadratischen Membran, bei welchem die Eigenwerte auch einfach entartet sind und die Entartung nur in dem Sonderfall fehlt, bei welchem die Anzahl der Knoten längs der x-Achsen gleich derjenigen längs der y-Achse m ist, wobei bei der Membran allerdings unter bestimmten zahlentheoretischen Bedingungen auch noch mehrfach entartete Eigenwerte auftreten. Die Gleichheit der Seitenlängen der quadratischen Membran ist analog der Gleichheit der Elektronen beim *He*-Problem).

Wir wenden nunmehr das in § 1 erörterte Störungsverfahren an, indem wir mit $H' = \frac{e^2}{r_{12}}$ in die allgemeinen Formeln des Entartungsfalles eingehen. Zunächst seien die Matrixelemente

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{11} &= \int \frac{e^2}{r_{11}} u^2\, d\tau, \quad \Phi_{12} = \Phi_{21} = \int \frac{e^2}{r_{12}} u v\, d\tau, \\ \Phi_{22} &= \int \frac{e^2}{r_{12}} v^2\, d\tau \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

eingeführt, wobei zur Abkürzung

$$u = u_n(1)\,u_m(2), \quad v = u_n(2)\,u_m(1) \quad (28)$$

geschrieben ist und $d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2$ das sechsdimensionale Volumelement der sämtlichen Freiheitsgrade der Elektronen bedeutet. Aus den Matrixelementen (27) berechnet sich nach (15) die Eigenwertstörung ε durch Auflösung der quadratischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} \Phi_{11} - \varepsilon, & \Phi_{12} \\ \Phi_{21}, & \Phi_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (29)$$

Da nun $\Phi_{11} = \Phi_{22}$ und $\Phi_{12} = \Phi_{21}$ (Vertauschung der Argumente (1) und (2) bei den Integrationsvariabeln, r_{12} symmetrisch in (1) und (2)), so folgt aus (29) und (16)

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{1,2} &= \Phi_{11} \mp \Phi_{12}, \\ W_{1,2} &= W_n + W_m + (\Phi_{11} \mp \Phi_{12}). \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Die zu den beiden Energietermen W_1 und W_2, in welche $W = W_n + W_m$ aufspaltet, gehörigen Eigenfunktionen χ_1 und χ_2 sind nach (16) lineare Kombinationen der Eigenfunktionen des ungestörten Problems, d. h. es ist

$$\left.\begin{aligned} \chi_{1,2} &= c_1\psi + c_2\varphi \\ &= (\gamma_1 u + \gamma_2 v)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n + W_m + \varepsilon_{1,2})t} \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Aus dem (14) entsprechenden linearen Gleichungssystem folgt dann bei Normierung der χ: $\gamma_1 = \mp\gamma_2 = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$, so daß χ, ausführlich geschrieben, in die beiden Hauptschwingungen zufällt:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{u_n(1)\,u_m(2) - u_n(2)\,u_m(1)\}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n + W_m + \Phi_{11} - \Phi_{12})t} \quad (32a)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{u_n(1)\,u_m(2) + u_n(2)\,u_m(1)\}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n + W_m + \Phi_{11} + \Phi_{12})t} \quad (32b)$$

Von den Eigenfunktionen χ_1 und χ_2 ist χ_1 antisymmetrisch, d. h. χ_1 ändert bei Vertauschung der Nummern (1) und (2) der Elektronen sein Vorzeichen, χ_2 dagegen symmetrisch. Da Φ_{12}, wie eine Abschätzung ergibt, positiv ist, so gehören zu den antisymmetrischen Eigenfunktionen die tieferen, zu den symmetrischen die höheren Energieterme. Nun zerfällt erfahrungsgemäß das Helium-Spektrum in zwei Teilsysteme, das Orthohelium- und Parahelium-Spektrum, welche miteinander nicht kombinieren und wobei die Terme des ersten ($s, p, d, \ldots$) tiefer als die entsprechenden Terme des zweiten ($S, P, D, \ldots$) liegen; man wird daher die antisymmetrische Eigenschwingung dem Ortho-, die symmetrische dem Parahelium zusprechen. Bei den empirisch bekannten Termen des Heliums ist die Hauptquantenzahl des einen Elektrons gleich 1 zu setzen (etwa $n = 1$). Das empirische Termsystem entspricht dann Anregungszuständen des zweiten Elektrons einschließlich des Grundzustandes $n = m = 1$. Es stimmt dann mit der vorgenommenen Zuordnung überein, daß der Zustand $n = m = 1$ im Heliumspektrum nur einmal, und zwar im Para-System, als Grundterm $1\,S$ vorkommt (während ein Orthoterm $1\,s$ nicht existiert); denn für $n = m = 1$ liegt keine Entartung mehr vor, es existiert also nur eine, und zwar symmetrische Eigenfunktion:

$$\chi_2 = u_1(1)\, u_1(2)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(2W_0 + \Phi_{11})\cdot t} \qquad (32\,c)$$

(W_0 Energie des Wasserstoff-Grundzustandes, $u_1 = u_{100}$ in II, Gl. (33); χ_1 würde identisch $= 0$ sein). Für die übrigen Terme ist die Differenz zwischen Para- und Orthoterm durch $2\Phi_{12}$ gegeben. Die Auswertung des hierfür angegebenen Integrals (27) ergibt, daß sich die Ortho-Para-Termdifferenz in erster Näherung größenordnungsmäßig in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt (Heisenberg l. c.). Von großer Bedeutung ist aber auch die genaue Berechnung der absoluten Größe des Grundterms $1\,S$, welcher nach spektroskopischen Messungen von Lyman experimentell genau bekannt ist (24,46 Volt), da für diesen die gegenseitige Störung der Elektronen besonders groß ist. Die Rechnung ist nach einem von Ritz herrührenden Näherungsverfahren, welches an einer Wellengleichung äquivalentes Variationsprinzip anknüpft, von W. Kellner[25]) und neuerdings von E. A. Hylleraas[26]) bis zu solcher (sechste) Näherung durchgeführt worden, daß sich Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert bis auf ungefähr 0,01 Proz. ergab. Schließlich wird in Abschn. IV, § 3 der Nachweis geführt werden, daß Interkombinationen zwischen Ortho- und Para-Termen nicht (oder höchstens sehr schwach) vorkommen, wie es der Erfahrung entspricht (s. auch unten). Man wird daher kaum mehr zweifeln, daß es der Quantenmechanik gelungen ist, das Heliumproblem, das allen Anstrengungen der früheren Quantentheorie getrotzt hatte, in seinen Grundzügen theoretisch zu bewältigen.

In prinzipieller Hinsicht ist es sehr bemerkenswert, daß in den Funktionen χ_1 und χ_2 die Argumente (1) und (2) in solcher Weise vorkommen, daß es nicht möglich ist, etwa dem einen Elektron den Zustand n, dem andern Elektron den Zustand m zuzuordnen. Vielmehr besagt offenbar der Umstand, daß die Koordinaten jedes der beiden Elektronen sowohl als Argument von u_n als auch von u_m in χ_1 und χ_2 auftreten, daß ein beständiger Platzwechsel der Elektronen in den Konfigurationen des ungestörten Systems (n, m) stattfindet. („Austauschentartung". Diese Deutung kann allerdings erst auf Grund der Erörterungen des Abschn. V tiefer begründet werden.) Hierin geht die wellenmechanische Störungstheorie über die frühere Quantentheorie der Elektronenbahnen hinaus; denn in letzterer hatte die gegenseitige Einwirkung der Elektronen nur säkulare Störungen in den Bahnelementen der Elektronen zur Folge. Damit hängt es auch zusammen, daß die frühere Quantentheorie die Aufteilung des *He*-Spektrums in die beiden Teilsysteme Ortho- und Parahelium nicht erklären konnte. Superponiert man, zu einem allgemeineren Integral von (22) übergehend, die beiden Hauptschwingungen χ_1 und χ_2, so entstehen wegen der annähernd gleichen Frequenzen von χ_1 und χ_2 Schwebungen derart, daß die Schwingungszustände $\psi_n(1)\,\psi_m(2)$ und $\psi_n(2)\,\psi_m(1)$ im Rhythmus der Frequenz $2\Phi_{12}/h$ abwechseln. Man kann nun mit Heisenberg[23]) die Schwebungsfrequenz $2\Phi_{12}/h$ korrespondenzmäßig als Austauschfrequenz der Elektronen deuten, wenn man überhaupt einer Größe, welche kein klassisches Analogon besitzt, eine anschauliche Deutung beilegen will. (Da die hier auftretenden Schwebungen formal ganz analog den Resonanzschwebungen sind, wie sie bei zwei lose gekoppelten Pendeln gleicher Masse und Frequenz nach der klassischen Mechanik auftreten, so spricht man in der Quantenmechanik auch von „Resonanzentartung").

Mit den bisherigen Erörterungen ist das Heliumspektrum qualitativ noch nicht vollständig erklärt: Es besitzt auch eine Feinstruktur, das Parahelium ist ein Singulett-, das Orthohelium ein Triplettspektrum (mit allerdings sehr anomalen Lageverhältnissen der Komponenten). Die Feinstruktur hat (wie bei allen Multipletts) ihren Grund in dem Elektronenmagnetismus, den wir bisher nicht berücksichtigt haben. Es kann hier die Deutung der *He*-Feinstruktur mit

Heisenberg[24]) nur in einer nicht ganz entgültigen, auf die Vorstellungen der früheren Theorie teilweise basierenden Weise erläutert werden*). Wir denken uns die bisher punktförmig angenommenen Elektronen ersetzt durch Elektronenmagnete im Sinne der gewöhnlichen Modellvorstellung (Drehmoment $= \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$, Magnetisches Moment = 1 Bohrsches Magneton, Impulsquantenzahl $s = \frac{1}{2}$). Das *He*-Atom befinde sich in einem (schwachen) äußeren Magnetfelde H. Berücksichtigt man zunächst die magnetische Wechselwirkung der Magneten aufeinander nicht, sondern nur die Wechselwirkung dieser mit H, so werden sich die Elektronenmagnete wegen der „Richtungsquantelung" nur parallel oder antiparallel zu H einstellen können: $m_1, m_2 = \pm\frac{1}{2}$. Hieran ändert sich nichts, wenn man jetzt die magnetische Wechselwirkung der Elektronen mitberücksichtigt, und zwar unabhängig von dem Größenverhältnis der magnetischen Wechselwirkungen, sofern diese nur klein sind gegenüber den Coulombschen Kräften. Der Grund hierfür liegt in der Gleichheit der Elektronen, der zufolge auf die beiden Elektronen die gleichen Kräfte wirken und die daher wegen des Austauschs im Laufe der Zeit die gleichen „Bewegungen" ausführen. Man wird nun den beiden Einstellungen zum Feld in formaler Weise Eigenfunktionen $\omega_+(\,)$ und $\omega_-(\,)$ entsprechen lassen (wobei sich die Argumente dieser Funktion etwa auf die Polarwinkel der magnetischen Achsen der Elektronen beziehen können). Dann ergibt sich für die möglichen Kombinationen von Einstellungen der Elektronen folgendes Schema ($m_s = m_1 + m_2$):

m_1	m_2	m_s	Kombin. Eigenfunktionen
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+1$	$a \equiv \omega_+(1)\,\omega_+(2)$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$b = \omega_+(1)\,\omega_-(2)$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$c = \omega_-(1)\,\omega_+(2)$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$d = \omega_-(1)\,\omega_-(2)$

Die Produkte der Eigenfunktionen der Schwerpunktskoordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi_1, r_2, \vartheta_2, \varphi_2$ in a, b, c, d sind dann die Eigenfunktionen des durch die hinzukommenden Freiheitsgrade der Kreiselelektronen ergänzten Systems (in nullter Näherung). Das System ist ersichtlich noch entartet, da die Zustände b und c, die bloßen Vertauschungen der Elektronen entsprechen, zu gleichen Energietermen gehören ($m_s = 0$). Eine entsprechende Störungsrechnung wie oben führt, da die magnetische Wechselwirkung der Elektronen ebenso wie die elektrische eine in den Argumenten (1) und (2) symmetrische Funktion ist, zu entsprechendem Resultat: Statt b und c tritt eine symmetrische und antisymmetrische Verbindung $b \mp c$ auf. Es existieren also im ganzen drei symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfunktion, nämlich $a, b + c, d$ bzw. $b - c$. Die zu ersteren gehörigen magnetischen Quantenzahlen sind: $m_s = +1, 0, -1$, für letztere ist $m_s = 0$. Die symmetrischen Eigenfunktionen bilden daher ein Triplettsystem ($s = 1$), die unsymmetrische Eigenfunktion entspricht einem Singulettsystem ($s = 0$). Als Eigenfunktionen des Gesamtsystems ergeben sich so folgende Kombinationen:

$$(\psi - \varphi)(b - c), \quad (\psi + \varphi)\begin{pmatrix} a \\ b + c \\ d \end{pmatrix} \qquad \text{(A)}$$

$$(\psi - \varphi)\begin{pmatrix} a \\ b + c \\ d \end{pmatrix}, \quad (\psi + \varphi)(b - c). \qquad \text{(B)}$$

Erfahrungsgemäß ist von den beiden Gruppen (A) und (B) nur die antisymmetrische Gruppe (B) realisiert (Ortho-Triplett und Para-Singulett). Dies ist in Übereinstimmung mit dem Paulischen Ausleseprinzip (allerdings vorläufig ein rein formales, aber empirisch durch die Systematik der Spektren sehr erhärtetes Prinzip), das verbietet, daß die Quantenzahlen von irgend zwei Teilchen eines mechanischen Systems vollständig miteinander übereinstimmen. Im Grundzustand sind die Quantenzahlen der Schwerpunktsbewegung für beide Elektronen dieselben: $n = 1$, $l = m = 0$. Das Paulische Prinzip fordert daher, daß die Quantenzahlen der magnetischen Orientierung der Elektronen (gegen ein die Entartung aufhebendes Magnetfeld) verschieden sind, d. h., daß die Spinmomente entgegengesetzt gerichtet sein müssen. Es kann also nur dasjenige System in der Natur verwirklicht sein, dessen Grundzustand dem Singulettsystem angehört, d. i. das Termensystem (B). Daß eine derartige Ablösung eines Teilsystems vom Gesamttermsystem überhaupt möglich ist, beruht darauf, daß Interkombinationen zwischen den beiden Teilsystemen nicht auftreten (vgl. auch E. Wigner[27]). Heisenberg[24]) weist darauf hin, daß Interkombinationen zwischen den Termgruppen (A) und (B) in Strenge nicht vorkommen können, während Interkombinationen zwischen dem Ortho- und Parasystem in einer

*) Eine exakte theoretische Begründung der *He*-Feinstruktur liefert z. B. die Gruppentheorie, man vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig 1928, insbesondere Kapitel IV, § 38.

relativen Stärke vom Verhältnis der magnetischen zu den elektrischen (Coulombschen) Wechselwirkungskräften zu erwarten sind. Tatsächlich ist eine schwache Interkombinationslinie $1\,S - 2\,p$ von Lyman[28]) beobachtet worden. Auch die relative, sehr anomale Lage der einzelnen Triplettkomponenten konnte von Heisenberg näherungsweise und in Übereinstimmung mit der Erfahrung theoretisch berechnet werden.

2. H_2-Molekel. W. Heitler und F. London[29]) haben die Störungstheorie auf das grundlegende Problem der Wechselwirkung zweier im Grundzustande befindlichen Wasserstoffatome angewandt, wobei sich eine quantentheoretische Deutung der charakteristischen Verhaltungsweisen zweier H-Atome, Bindung zu H_2-Molekel bzw. elastische Reflexion, ergab.

Der Gang der Störungsrechnung ist in allen Stücken ganz analog demjenigen beim Heliumatom. Als Ausgangssystem betrachte man zwei H-Atome, deren Kerne im Abstand R voneinander festgehalten werden, wobei eine Wechselwirkung zwischen den Atomen zunächst nicht stattfinden soll. Die Kerne bezeichnen wir durch a und b, die Elektronen durch die Ziffern 1 und 2. Im ungestörten System können wir die Elektronen 1, 2 noch in doppelter Weise auf die Kerne a, b verteilen; die zugehörigen Wasserstoffeigenfunktionen seien $\psi_a(1)$, $\psi_b(2)$ einerseits und $\psi_a(2)$, $\psi_b(1)$ andrerseits. Die Abstände der Elektronen vom Kern a bezeichnen wir mit r_{a1} bzw. r_{a2}, die vom Kern b entsprechend mit r_{b1} und r_{b2}, der gegenseitige Abstand der Elektronen sei r_{12}. Es ist also, vgl. II, Gl. (33′):

$$\left.\begin{aligned} \psi_a(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{a1}}{a_0}},\quad \psi_a(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{a2}}{a_0}} \\ \psi_b(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{b1}}{a_0}},\quad \psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{a2}}{a_0}}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Als Eigenfunktionen des ungestörten Systems wird man die beiden Kombinationen: $\psi_a(1)\cdot\psi_b(1)$ und $\psi_a(2)\cdot\psi_b(1)$ ansehen. Bei Anwendung des Störungsverfahrens von § 1 ergeben sich dann als diejenigen normierten Eigenfunktionen (nullter Näherung), an welche sich die gestörten Eigenfunktionen stetig anschließen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}}\{\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)\}, \\ \beta &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}}\{\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)\}, \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

wobei

$$S = \int \psi_a(1)\,\psi_a(2)\,\psi_b(1)\,\psi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 .$$

Die potentielle Energie V spaltet nun in verschiedener Weise in $V^0 + V^1$ auf (V^0 potentielle Energie des ungestörten Systems, V^1 Störungsenergie), je nachdem, wie man im Ausgangssystem die Elektronen 1 und 2 auf die Kerne a und b verteilt; für die Eigenfunktion $\psi_a(1)\cdot\psi_b(2)$ ist:

$$\left.\begin{aligned} V_1^0 &= -e^2\left(\frac{1}{r_{a1}}+\frac{1}{r_{b2}}\right), \\ V_1^1 &= e^2\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{a2}}-\frac{1}{r_{b1}}\right), \end{aligned}\right\} \quad (35\,a)$$

für $\psi_a(2)\,\psi_b(1)$:

$$\left.\begin{aligned} V_2^0 &= -e^2\left(\frac{1}{r_{a2}}+\frac{1}{r_{b1}}\right), \\ V_2^1 &= e^2\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{a1}}-\frac{1}{r_{b2}}\right). \end{aligned}\right\} \quad (35\,b)$$

Dieser Umstand bewirkt es, daß sich die Formeln für die Matrixelemente der Störungsfunktion $\Phi_{i\,k}$ etwas komplizierter gestalten als beim He-Problem. Man erhält für die Eigenwerte W_α und W_β bei einer in den Koordinaten der Elektronen und Kerne symmetrischen Schreibweise*):

$$\left.\begin{aligned} W_\alpha &= 2W_0 + \frac{\Phi_{11}+\Phi_{12}}{1+S}, \qquad W_\beta = 2W_0 + \frac{\Phi_{11}-\Phi_{12}}{1-S} \\ \Phi_{11} &= \Phi_{22} = \frac{1}{2}\int\left(V_1^1\psi_a^2(1)\,\psi_b^2(2) + V_2^1\psi_a^2(2)\,\psi_b^2(1)\right)d\tau_1\,d\tau_2 \\ \Phi_{12} &= \Phi_{21} = \frac{1}{2}\int\left(V_1^1+V_2^1\right)\psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\psi_a(2)\,\psi_b(1)\,d\tau_1\,d\tau_2 . \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Die Berechnung der Größen W_α und W_β als Funktionen des Kernabstandes R ist von Y. Sugiura[30]) vollständig durchgeführt worden; das Ergebnis zeigt umstehende Figur 3 (der Term $2W_0$ ist dabei nicht berücksichtigt). Man sieht, daß der Verlauf der Kurven α und β ein sehr verschiedener ist. Während α (symmetrisch) eine ausgeprägtes Minimum besitzt, zeigt β (antisymmetrisch) ein stetes Anwachsen mit kleiner

*) Daß die Formeln (34) und (36) gegenüber den entsprechenden Formeln (32) und (30) beim He-Problem die charakteristischen Nenner enthalten, rührt daher, daß wir hier nicht von einer Orthogonalität der auf verschiedene Kerne a und b bezogenen Eigenfunktionen ψa und ψb Gebrauch machen können. Beim Helium hat wegen der Orthogonalität und Normierung der ψ_n und ψ_m das S entsprechende Integral den Wert 0 oder 1, je nachdem $n \neq m$ oder $n = m$ ist (im letzteren Falle existiert nur die symmetrische Lösung, $W_\beta = \infty$).

werdendem R. Die beiden Kurven entsprechen den beiden möglichen Reaktionsweisen zweier Wasserstoffatome: α bietet die Möglichkeit einer Bindung der Atome in demjenigen Abstand R, welche dem Minimum von W_α entspricht*), β dagegen liefert beständig Abstoßung und entspricht daher einer elastischen Reflexion der Atome. Auch die Dissoziationsarbeit (theor. 3,2, beob. 4,4 Volt), das Trägheitsmoment (theor. 5,2, beob. $4{,}7 \cdot 10^{-41}$ g cm^2) und die Frequenz der Eigenschwingung der H_2-Molekel

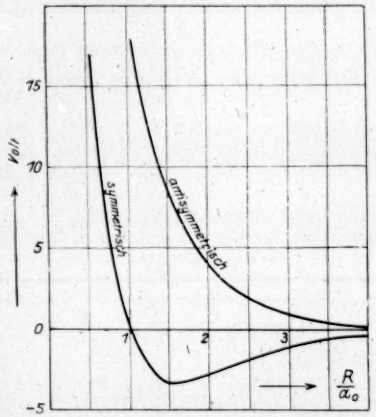


Fig. 3. Wechselwirkung zweier neutraler H-Atome.

(theor. 4, 8, beob. 4, $4 \cdot 10^3$ sec^{-1}) ergeben sich in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung (erste Näherung!).

Die Möglichkeit einer homöopolaren Bindung $H + H \rightarrow H_2$ beruht wegen des Paulischen Prinzips übrigens wesentlich auf der Tatsache des Elektronspins. Denn da sich die beiden H-Atome im Grundzustand befinden und daher die Quantenzahlen n, l, m der Schwerpunktsbewegung der Elektronen für beide Atome dieselben sind, so ist die in den Koordinaten der Elektronenschwerpunkte symmetrische Eigenlösung nur deshalb möglich, weil die Spineigenfunktion einen antisymmetrischen Faktor beisteuern kann (Spinmomente antiparallel!); denn das Paulische Prinzip verlangt im ganzen eine antisymmetrische Eigenfunktion (s. auch unten). Zugleich folgt daraus, daß die H_2-Molekel ebenso wie der He-Grundzustand diamagnetisch ist. Der Lösung β entspricht andererseits eine Parallelrichtung der Spinmomente.

3. Mehrkörperproblem und homöopolare chemische Bindung. Geht man allgemein zu mechanischen Systemen über, welche aus N gleichen Teilchen (Elektronen) bestehen, so nimmt der Entartungsgrad sehr rasch zu, entsprechend den $N!$ möglichen Vertauschungen (Permutationen) der Teilchen unter sich. Die Störungsrechnung liefert dann zunächst $N!$ Eigenfunktionen nullter Näherung (als lineare Funktionen der durch Vertauschung der Argumente auseinander hervorgehenden ursprünglichen Eigenfunktionen), welche aber nachträglich durch das Pauli-Prinzip stark eingeschränkt werden. Dieses findet nach Heisenberg und Dirac[31]) seinen allgemeinsten wellenmechanischen Ausdruck in dem Postulat: In der Natur sind nur diejenigen stationären Zustände realisiert, für welche die zugehörigen Eigenfunktionen antisymmetrischen Charakter haben, d. h. bei Vertauschung der Argumente irgend zweier Teilchen ihr Vorzeichen wechseln. Diese allgemeinste Formulierung umfaßt auch die Möglichkeit, ein Spinmoment für die Teilchen anzunehmen. Da es nun immer nur zwei verschiedene Einstellungen der Spinmomente gibt, so läßt sich das Paulische Prinzip unter Absehung vom Drall auch folgendermaßen formulieren: Für die in der Natur realisierten stationären Zustände kann die zugehörige Eigenfunktion der Schwerpunktskoordinaten nur paarweise symmetrisch von den Teilchen abhängen; diejenigen Paare von Elektronen, von welchen die Eigenfunktionen symmetrisch abhängen, haben entgegengesetzten Drall; sie werden äquivalent gebundene Elektronen genannt.

Das Pauli-Prinzip erweist sich in dieser Form von ausschlaggebender Bedeutung nicht nur für den Bau der Atome und deren Spektren (Schalenaufbau der Atome und Periodisches System der Elemente), sondern auch, wie Heitler und London[32]) in grundlegenden Arbeiten gezeigt haben (l. c.), ganz allgemein für die Betätigung und Absättigung der homöopolaren Valenzkräfte (Kovalenzen) in der Chemie, die sich hiernach als quantenmechanische Austauscheffekte deuten lassen. Aus der Theorie folgt z. B. ohne weiteres, daß sich Edelgase im Grundzustand nicht homöopolar betätigen können. Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zweier He-Atome ergibt sich nämlich, daß diese wegen der starken Einschränkung der Vertauschungsmöglichkeiten durch das Pauli-Prinzip infolge der vollständigen Besetzung der K-Schale der He-Atome nur auf eine einzige Weise miteinander reagieren können, und zwar auf eine solche, welche

*) Die Berechtigung für eine erste Näherung die Kerne festzuhalten, statt ihre Bewegung durch eine Schrödingersche Differentialgleichung zu beschreiben, ergibt sich aus einer Arbeit von M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

einer beständigen Abstoßung der Atome entspricht. Dasselbe gilt allgemein für die Wechselwirkung abgeschlossener Schalen, d. h. solcher Elektronenkonfigurationen, welche aus lauter äquivalent gebundenen Elektronen bestehen. Aber auch dann, wenn nur das eine Atom eine abgeschlossene Schalenkonfiguration besitzt, ist eine kovalente chemische Bindung mit einem andern Atom offenbar nicht möglich, da die Elektronen des einen Atoms schon paarweise symmetrisch miteinander verknüpft sind. Hat dagegen einmal eine kovalente chemische Bindung zwischen zwei Elektronen getrennter Atome stattgefunden, so ist die Valenz „abgesättigt"; es erlöschen die Valenzkräfte, da eine weitere symmetrische Verknüpfung zwischen einem der Elektronen mit irgendeinem andern Elektron nicht mehr möglich ist, es sei denn, daß die ursprüngliche Bindung aus energetischen Gründen gelöst wird. Neue Bindungsmöglichkeiten entstehen, wenn die Atome angeregt werden, wodurch eine symmetrische Verknüpfung aufgehoben werden kann. Ob im einzelnen Fall die Bindung wirklich eintritt und wie groß ihre Bindungsstärke sein wird (Dissoziationsarbeit), läßt sich ohne qualitative Kenntnis der quantenmechanischen Austauschglieder natürlich nicht absehen. In bezug auf alle Einzelfragen muß auf die genannten Arbeiten verwiesen werden, sowie auf den zusammenfassenden Bericht von F. London in „Quantentheorie und Chemie", S. Hirzel, Leipzig 1928*).

IV. Abschnitt.

Schrödingers elektrodynamische Deutung der Wellen. Intensität von Spektrallinien.

Der Wellenfunktion ψ ist bisher eigentlich nur eine formale Bedeutung zugekommen. Es wird sich nun etwa darum handeln, ob die Wellenfunktion in solcher Weise zum elektromagnetischen Felde in Beziehung gebracht werden kann, daß die empirisch bekannten spektralen Gesetzmäßigkeiten der Atomsysteme, wie das Rydbergsche Kombinationsprinzip, Auswahl- und Polarisationsregeln, auf eine einfache Weise beschrieben werden können. Ein solcher Versuch stammt von Schrödinger[33]) her. Allerdings wird das Problem der Wechselwirkung der Materie mit dem Strahlungsfeld in der Schrödingerschen Fassung noch nicht restlos gelöst, was daran liegt, daß wir hier das über die eigentliche Quantenmechanik hinausliegende schwierige Gebiet der Quantenelektrodynamik betreten. Dagegen werden wir auf die der reinen Quantenmechanik angehörige Frage nach dem Zusammenhang von Wellen- und Korpuskelbewegung eine ziemlich befriedigende Antwort geben können (s. die statistische Deutung der Wellenfunktion ψ, Abschn. V).

*) Vgl. auch den Artikel von F. London in Naturwiss. **17**, 516, 1929 (Planck-Heft).

§ 1. Allgemeine Ansätze.

Nach der Hypothese von Schrödinger besitzt ein einem Atomsystem angehörendes Elektron keine punktförmige Ladung bzw. keine subatomare Größenausdehnung, sondern seine Ladung ist über den ganzen Bereich des Atoms mit größerer oder geringerer Dichte kontinuierlich verteilt zu denken. Beschränken wir uns zunächst auf den Fall des Einelektronproblems, so ist nach Schrödinger die räumliche Ladungsdichte ϱ gegeben durch:

$$\varrho = -e\psi\bar{\psi}. \tag{1}$$

($-e$ die Gesamtladung des Elektrons.) Die Erhaltung der Ladung ist dabei durch die Normierungsbedingung I, Gl. (58):

$$\int \psi\bar{\psi}\, d\tau = 1$$

gewährleistet. Da, wie wir sahen, die Kontinuitätsgleichung I, Gln. (60) und (61):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi\bar{\psi}) + \frac{h}{4\pi i m}\operatorname{div}(\psi \operatorname{grad}\bar{\psi} - \bar{\psi}\operatorname{grad}\psi)$$

besteht, so gilt auch der differenzielle Erhaltungssatz der Ladung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} J = 0,$$

wenn die spezifische Stromstärke J durch

$$J = -\frac{eh}{4\pi i m}(\psi \operatorname{grad}\bar{\psi} - \bar{\psi}\operatorname{grad}\psi) \tag{2}$$

definiert wird (ϱ und J reell). Wir haben also nach diesem Bilde an Stelle der Bewegung punktförmiger Ladungen in der früheren Theorie eine fluktuierende Ladungsverteilung, deren elektrodynamische Einwirkung auf das Strahlungsfeld nunmehr zu untersuchen ist.

Der allgemeinste Schwingungszustand, welcher nach der Wellenmechanik einem abgeschlossenen atomaren System zugeordnet werden kann — wir setzen der Einfachheit halber nur diskrete Eigenwerte voraus — wird nach I, Gl. (55) durch

$$\psi = \sum_n c_n u_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \tag{3}$$

ausgedrückt, wobei die c_n (sofern keine störenden Kräfte einwirken) komplexe Konstanten bedeuten. Die zugehörige Ladungsverteilung ist nach (1):

$$\varrho = -e\sum_n |c_n|^2 |u_n|^2 - e\sum_{n\neq m}{}' \sum_m c_n \bar{c}_m u_n \bar{u}_m \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t}. \tag{4}$$

Es ist bemerkenswert, daß die hier auftretenden Frequenzen mit den quantentheoretischen Frequenzen $(W_n - W_m)/h$ übereinstimmen. Diese sind (wenigstens im optischen Gebiet) im Gegensatz zu den relativistischen Frequenzen $\nu_n = \frac{1}{h}(mc^2 + W_n)$ eines einzelnen Schrödingerschen Schwingungszustandes n so niedrig, daß die entsprechende Lichtwellenlänge groß ist gegen die mittleren Atomdimensionen. Die Ausstrahlung der zeitlich veränderlichen Ladungsdichte kann daher nach klassischen Gesetzen einfach nach dem elektrischen Dipolmoment des Atoms beurteilt werden. Bezeichnen wir die x-Komponente desselben mit η_x und führen wir das „Matrixelement"

$$x(nm) = \int x u_n \bar{u}_m d\tau, \quad d\tau = dx\,dy\,dz \qquad (5)$$

ein, so ist nach (4):

$$\left.\begin{aligned}\eta_x &= \int (-ex)\psi\bar{\psi}\,d\tau = -e\sum_n |c_n|^2 x(nn)\\ &\quad - e\sum_{n\neq m}\sum_m c_n \bar{c}_m x(nm)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t}.\end{aligned}\right| \qquad (6)$$

Das erste Glied liefert zur Ausstrahlung keinen Beitrag; die Doppelsumme aber gibt zur Emission der Frequenzen

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h}(W_n - W_m)$$

Anlaß, im Einklang mit dem Rydbergschen Kombinationsprinzip. Darüber hinaus werden wir aber auch erwarten dürfen, daß auch die Berechnung der Intensitäten auf Grund von (6) möglich sein wird. Die Doppelsumme in (6) stellt ja das periodisch schwankende Dipolmoment einer Reihe von virtuellen Oszillatoren dar, welche den einzelnen quantentheoretischen Frequenzen ν_{nm} zugeordnet sind. Die Vermutung liegt nahe, daß diese Oszillatoren das Strahlungsfeld hinsichtlich der Intensitäten quantitativ richtig bestimmen und daß somit durch (6) die Intensitätsaussagen des Bohrschen Korrespondenzprinzips quantitativ verschärft werden[34]). — Ist

$$\eta_x(nm) = -ec_n\bar{c}_m x(nm)\, e^{2\pi i\cdot\nu_{nm}t}$$

die den Übergang $n \to m$ charakterisierende Partialschwingung der Dipolkomponente η_x, so ist deren klassisch berechnete Intensität (Energieausstrahlung pro Sekunde über allen Richtungen) proportional dem Quadrat von $|\eta_x(nm)|$ und der vierten Potenz der Frequenz:

$$\left.\begin{aligned}I_{nm} &= \frac{4}{3c^3}(2\pi\nu_{nm})^4 |\eta_x(nm)|^2\\ &= \frac{4e^2}{3c^3}(2\pi\nu_{nm})^4 |c_n|^2 |c_m|^2 |x(nm)|^2.\end{aligned}\right| \qquad (7)$$

Hiernach ist also die Intensität einer Spektrallinie im wesentlichen durch das Quadrat des zugehörigen Matrixelements $x(nm)$ bestimmt. — Ebenso ergeben sich, wenn man das Verhältnis der Dipolmomente $\eta_x : \eta_y : \eta_z$ und die zugehörigen Phasen ins Auge faßt, ganz bestimmte Aussagen über die Polarisation der Spektrallinien.

Wir bemerken jedoch gleich hier, daß die Formel (7) in einem Punkte unzulänglich ist, nämlich was die Abhängigkeit der Intensität von den Konstanten c_n, c_m anlangt. Diese Konstanten, welche in (3) in ihren Verhältnissen willkürlich vorgegeben werden können und von der Atomstruktur unabhängig sind, haben offenbar mit der Anregung zu tun (die Anregung ist proportional $|c_n|^2$ bzw. $|c_m|^2$ vgl. V, § 2); die Intensität einer Spektrallinie (n, m) wäre dann also proportional der Anregung des Anfangsniveaus n und des Endniveaus m. Nun lehrt aber die Erfahrung, daß Spektrallinien mit normaler Intensität auch dann emittiert werden können, wenn das Endniveau des Übergangs nicht angeregt ist, d. h. wenn $c_m = 0$ ist $(W_n > W_m)$. Die Proportionalität der Intensität mit $|c_n|^2$ ist richtig, nicht aber die mit $|c_m|^2$, wenn n der energetisch höhere Zustand ist. Diesem Übelstand kann man nach Dirac[35]) dadurch abhelfen, daß man die Amplituden c_n, c_m selbst einer Quantisierung unterwirft; doch können wir auf diese Fragen, die bereits außerhalb des Gebiets der reinen Quantenmechanik liegen, hier nicht weiter eingehen. Wir begnügen uns deshalb im folgenden damit, allein diejenigen Faktoren in (7) zu diskutieren, welche von der Anregung unabhängig sind.

§ 2. Beispiele. Auswahl- und Intensitätsregeln.

a) Linearer harmonischer Oszillator.

Das für die Intensitäten maßgebende Matrixelement (5) wird für den linearen harmonischen Oszillator mit Rücksicht auf II, Gln. (4) und (10):

$$x(nm) = A_n A_m \frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi)\, d\xi. \qquad (8)$$

Die Normierungskonstanten A_n sind dabei so zu definieren, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_n^2 dx = \frac{A_n^2}{\sqrt{\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)\, d\xi = 1$$

wird. Nun hat das hierin auftretende Integral den Wert*) $2^n n!\sqrt{\pi}$; es ist also

$$\frac{1}{A_n^2} = \frac{2^n n!\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}}. \qquad (9)$$

*) Vgl. Courant-Hilbert I, S. 77, Gl. (65).

Ferner besteht für die Hermiteschen Polynome die Beziehung*)

$$2\xi H_n(\xi) = H_{n+1}(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi); \quad (10)$$

daher können wir für (8) auch schreiben:

$$x(nm) = \frac{A_n A_m}{2\alpha} \int e^{-\xi^2} \{H_{n+1}(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi)\} \cdot H_m(\xi)\, d\xi. \quad (8')$$

Man sieht, daß dieser Ausdruck wegen der Orthogonalitätsbedingung der Hermiteschen Polynome nur dann einen von Null verschiedenen Wert besitzt, wenn $m = n+1$ oder $= n-1$. Es verschärft sich also die Intensitätsregel zu dem Auswahlprinzip: $n \to n+1$ oder $n \to n-1$. Die diesen Übergängen entsprechende (im ersten Falle absorbierte, im zweiten emittierte) Frequenz $(W_n - W_m)/h = \pm \frac{\omega}{2\pi}$, vgl. II, Gl. (11), ist also gleich der Eigenfrequenz des Oszillators. Die zugehörigen Matrixelemente $x(n, n+1)$ und $x(n, n-1)$ lassen sich nunmehr nach (8′) und (9) leicht berechnen. Man findet:

$$\left.\begin{aligned} x(n, n+1) &= \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{A_n}{A_{n+1}} = \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} \\ x(n, n-1) &= \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{A_n}{A_{n-1}} = \sqrt{\frac{n}{2\alpha}}. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Damit ist nach (7) die Intensitätsberechnung im wesentlichen durchgeführt.

b) Auswahlregeln für azimutale und magnetische Quantenzahl. Intensitäten beim Zeemaneffekt.

Zu den empirisch bestgesicherten Tatsachen über Intensitäten gehören die Auswahlregeln für die spektral zulässigen Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus. Wir zeigen, daß sich die empirisch bekannten Auswahlregeln für die azimutale und magnetische Quantenzahl aus dem gewöhnlichen Modell eines Zentralatoms mit Leuchtelektron nach den aufgestellten Regeln leicht ableiten lassen.

Die Eigenfunktionen eines in einem beliebigen zentralsymmetrischen Kraftfeld befindlichen Elektrons haben nach II, Gln. (14) und (20) die Gestalt

$$u_{nlm} = R_{nl}(r)\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}.$$

Der Faktor R_{nl}, welcher die Abhängigkeit von r ausdrückt, welche je nach der Natur des Kraftfelds verschieden ist. Im übrigen ändert aber auch das Einschalten eines schwachen homogenen Magnetfeldes in Richtung der Polarachse $\vartheta = 0$ nichts an der allgemeinen Gestalt der Eigenfunktionen. Greifen wir aus dem gesamten wellenmechanischen Dipolmoment des Leuchtelektrons, welches einer beliebigen gleichzeitigen Anregung der durch (l, n, m) charakterisierten Zustände entspricht, eine einzelne Partialschwingung $n, l, m \to n', l', m'$ heraus, so sind deren Komponenten nach den drei Koordinatenachsen:

$$\left.\begin{aligned} \eta_x &= -e \int x\, u_{nlm}\, u_{n'l'm'}\, d\tau, \\ \eta_y &= -e \int y\, u_{nlm}\, u_{n'l'm'}\, d\tau, \\ \eta_z &= -e \int z\, u_{nlm}\, u_{n'l'm'}\, d\tau, \\ d\tau &= r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Es ist nun für das folgende bequem, die Komponenten η_x und η_y in $(\eta_x + i\eta_y)$ und $(\eta_x - i\eta_y)$ komplex zusammenfassen*). Beachten wir, daß $x = r\sin\vartheta\cos\varphi$, $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$, $z = r\cos\vartheta$, $(x+iy) = r\sin\vartheta\, e^{i\varphi}$, $(x-iy) = r\sin\vartheta\, e^{-i\varphi}$, und denken wir uns in (12) die Integration über r gleich ausgeführt, was wir im folgenden durch einen Faktor C zum Ausdruck bringen, so erhalten wir, indem wir die Quantenzahlen n und n' von nun an unterdrücken:

$$\left.\begin{aligned} (\eta_x + i\eta_y)(lm, l'm') &= C \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \sin\vartheta\, e^{i\varphi} \cdot L \\ (\eta_x - i\eta_y)(lm, l'm') &= C \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \sin\vartheta\, e^{-i\varphi} \cdot L \\ \eta_z(lm, l'm') &= C \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \cos\vartheta \cdot L, \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

wobei zur Abkürzung

$$L = P_l^m(\cos\vartheta)\, P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta)\, e^{i(m-m')\varphi} \quad (13')$$

eingeführt worden ist. Da nun in (13) und (13′) der Winkel φ nur in der Exponentialfunktion auftritt und m und m' ganze Zahlen bedeuten, so haben die Integrale in (13) offenbar nur dann einen nicht-verschwindenden Wert, wenn im ersten Falle $m' = m+1$, im zweiten $m' = m-1$ und

*) Vgl. Courant-Hilbert I, S. 76, Gl. (61).

*) Dann entspricht nämlich $\eta_x \pm i\eta_y = \text{const} \cdot e^{i\omega t}$ einem in der xy-Ebene rechts- bzw. linksdrehenden Dipolmoment und damit einer rechts- bzw. linkszirkular polarisierten Lichtwelle, je nach dem Vorzeichen der Konstanten.

im letzten $m' = m$ ist. Wir gelangen somit zu den aus der Quantentheorie des Zeemaneffektes bekannten Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl m:

$$m \to \begin{cases} m \pm 1 \\ m \end{cases} \tag{14}$$

Dabei entsprechen die beiden ersten Fälle einer in der $x\,y$-Ebene rechts bzw. links zirkular polarisierten Lichtwelle, der letzte Fall einer nach der z-Achse linearen Polarisation, ganz in Übereinstimmung mit den auf Grund des Korrespondenzprinzips gewonnenen Ergebnissen der früheren Theorie.

Die nach Ausführung der Integration nach φ allein übrig bleibenden Integrale sind die folgenden:

$$\left.\begin{aligned} &(\eta_x + i\eta_y)\,(l, m; l', m+1) \\ &\quad = 2\pi C \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \sin\vartheta\, P_l^m\, P_{l'}^{m+1}, \\ &(\eta_x - i\eta_y)\,(l, m; l', m-1) \\ &\quad = 2\pi C \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \sin\vartheta\, P_l^m\, P_{l'}^{m-1}, \\ &\eta_z\,(l, m; l', m) \\ &\quad = 2\pi C \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \cos\vartheta\, P_l^m\, P_{l'}^m. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Nun gelten für die Kugelfunktionen P_l^m die Relationen*:

$$\left.\begin{aligned} &(2l+1)\sin\vartheta\, P_l^m = P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}, \\ &(2l+1)\sin\vartheta\, P_l^m \\ &\quad = (l-m)(l-m+1)\,P_{l+1}^{m-1} \\ &\quad - (l+m)(l+m-1)\,P_{l-1}^{m-1}, \\ &(2l+1)\cos\vartheta\, P_l^m = (l-m+1)\,P_{l+1}^m \\ &\quad + (l-m)\,P_{l-1}^m. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Substituiert man die Ausdrücke (16) der Reihe nach in die in entsprechender Zeile in (15) auftretenden Integrale und berücksichtigt die für P_l^m gültigen Orthogonalitätsrelationen, so sieht man, daß die Integrale in (15) wieder nur dann einen von Null verschiedenen Wert besitzen, wenn $l' = l \pm 1$ ist. Die Orthogonalitätsbedingungen lauten nämlich:

$$\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin\vartheta\, d\vartheta = \begin{cases} 0 \text{ für } l' \neq l \text{ oder } m' \neq m, \\ \dfrac{2}{2l+1}\dfrac{(l+m)!}{(l-m)!} = \dfrac{1}{|N_l^m|^2} \\ \text{für } l' = l \text{ und } m' = m. \end{cases} \tag{17}$$

Damit sind die Auswahlregeln für die azimutale Quantenzahl gewonnen:

$$l \to l \pm 1, \tag{18}$$

*) Aus Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Nr. 3 und 4, S. 80 leicht abzuleiten.

welche die Grundlage für die Serienordnung der Atomspektren bildet.

Ein weiterer Schritt führt zu den expliziten Ausdrücken für die (relativen) Intensitäten der im schwachen Magnetfelde erscheinenden Zeemankomponenten. Hierzu ist es nur erforderlich, die Kugelfunktionen P_l^m zu normieren, d. h. mit Faktoren N_l^m zu versehen derart, daß $\Pi_l^m = N_l^m P_l^m$ und analog zu (17) gilt:

$$\int_0^\pi \Pi_l^m \Pi_{l'}^{m'} \sin\vartheta\, d\vartheta = \begin{cases} 0 \text{ für } l' \neq l \text{ oder } m' \neq m, \\ 1 \text{ für } l' = l \text{ oder } m' = m, \end{cases} \tag{17'}$$

sodann die rechten Seiten in (15) mit den entsprechenden Normierungsfaktoren zu multiplizieren und die Integrale auszuwerten. Die Normierungsfaktoren N_l^m sind aus (17) zu entnehmen. Berechnet man z. B. die Komponenten, welche einem Übergang $l \to l-1$ entsprechen, so ergibt sich aus (15), (16) und (17) nach einfacher Rechnung:

$$\left.\begin{aligned} (\eta_x + i\eta_y) &= -C\sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)}} \\ (\eta_x - i\eta_y) &= -C\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)}} \\ \eta_z &= C\sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die einzelnen magnetischen Komponenten fallen allerdings im normalen Zeemaneffekt für die drei Übergänge (14) in je eine Linie zusammen und bilden so das bekannte Lorentzsche Triplett. Man rechnet leicht nach, daß für die Intensitätssummen gilt:

$$\sum_{m=-l}^{m=+l} |\eta_x \pm i\eta_y|^2 = \tfrac{2}{3}C^2 \cdot l, \qquad \sum_{m=-l}^{m=+l} \eta_z^2 = \tfrac{1}{3}C^2 \cdot l,$$

also:

$$\tfrac{1}{2}\sum |\eta_x \pm \eta_y|^2 = \sum |\eta_z|^2,$$

was besagt — gleichstarke Anregung der Anfangszustände m vorausgesetzt (kugelsymmetrische Anregung) —, daß auch nach Einschalten eines schwachen Magnetfeldes die Gesamtstrahlung wie bei nicht orientierten Atomen keine Vorzugsrichtung der Polarisation aufweist (spektroskopische Stabilität)*). Die einzelnen magnetischen Komponenten in (19) treten dagegen im anomalen Zeemaneffekt in Erscheinung. Allerdings ist unser

*) Die Abhängigkeit der Intensitätssummen von l spielt hier keine Rolle, da C noch von n und l abhängt. Sie wird dagegen belangvoll für den Grenzfall der Rotationsbanden, für welche R und C Konstanten sind. l übernimmt dann die Rolle der Rotationsquantenzahl, die Intensitäten der Bandenlinien sind also dieser direkt proportional. Vgl. auch E. Fues, Ann. der Phys. **81**, 281, 1926.

einfaches Modell (klassisch: die Bewegung eines punktförmigen Elektrons unter dem Einfluß eines inneren Zentralfeldes und eines äußeren magnetischen Feldes) für die Beschreibung des anomalen Zeemaneffektes nicht mehr ausreichend, da dieser wesentlich mit dem Spin-Phänomen des Elektrons zusammenhängt. Trotzdem behalten die Formeln (19) aber ihre Gültigkeit, wenn l durch die innere Quantenzahl j ersetzt wird, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll*). Sie werden beim anomalen Zeemaneffekt durch die Erfahrung bestätigt[36]).

§ 3. Schrödingers Ansätze bei mehreren Elektronen[37]).

Geht man zu Atomsystemen über, für deren Strahlung mehr als ein Elektron verantwortlich zu machen ist (N Leuchtelektronen), so tritt sogleich die Schwierigkeit auf, daß $\psi\bar{\psi}$ in diesem Falle nicht mehr im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume, sondern im $3N$-dimensionalen Konfigurationsraume definiert ist. Es ist daher von verschiedenen Seiten der Versuch gemacht worden, ψ in eine Reihe von Funktionen aufzuspalten, welche im dreidimensionalen Raume definiert sind; doch gehören diese Lösungsversuche schon einem erweiterten Problemkreis (Quantelung der Wellenfelder) an[38]).

Formal läßt sich die Schwierigkeit indessen leicht beseitigen, indem man, vom Ein- zum Mehrelektronenproblem übergehend, in dem Ausdruck für die x-Komponente des elektrischen Moments, Gl. (6):

$$\eta_x = \int (-ex)\psi\bar{\psi}\,dx\,dy\,dz$$

$-ex$ durch $-e\sum_{i=1}^{N} x_i$ ersetzt und entsprechend über den ganzen Konfigurationsraum integriert. Es sind also im Falle des Mehrkörperproblems die Momente

$$\eta_x = -e\int (x_1 + x_2 + \cdots + x_N)\cdots\psi\bar{\psi}\,d\tau_1\cdot d\tau_2\cdots d\tau_N,\quad \cdots,\quad d\tau_i = dx_i dy_i dz_i, \qquad (20)$$

an Stelle von (6) in die klassischen Formeln für die Ausstrahlung eines Dipols einzusetzen und so die Strahlungsgrößen zu berechnen. Setzt man für ψ die Entwicklung (3) in (20) ein, so erhält man

$$\left.\begin{aligned}\eta_x = &-e\sum_n |c_n|^2 x(nn)\\ &-e\sum_{n\neq m}{}' \sum_m c_n\bar{c}_m x(nm) e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t}\end{aligned}\right| \qquad (21)$$

wobei jetzt

$$x(nm) = \int (x_1 + x_2 + \cdots + x_N) u_n \bar{u}_m\, d\tau_1\cdot d\tau_2 \ldots d\tau_N \qquad (22)$$

zu setzen ist. Auch hier gilt Gl. (7) für die Intensität eines Übergangs $n \to m$.

Anwendung auf das He-Atom. Wir zeigen, daß sich auf Grund der Ansätze (20), (21), (22) das Verbot der Interkombinationen zwischen Para- und Orthohelium ergibt. Die Eigenfunktionen nullter Näherung werden nach III, (26), (31) bei Absehung vom Elektronenspin durch $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi + \varphi)$ bzw. $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi - \varphi)$ gegeben. Das Matrixelement (22) für einen Übergang von einem Paraterm r zu einem Orthoterm s ($N = 2$) wird daher:

$$x(r, s) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int (x_1 + x_2)(u + v)_r (u - v)_s\, d\tau_1 d\tau_2,$$

wobei die Integration über den sechsdimensionalen Konfigurationsraum der Koordinaten x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 zu erstrecken ist. Da der Integrant eine antisymmetrische Funktion der Koordinaten ist, so muß $x(r, s)$ sein Vorzeichen wechseln, wenn man die Elektronen vertauscht; andrerseits entspricht aber eine solche Vertauschung einer bloßen Umbenennung der Integrationsvariabeln (bei gleichen, im Unendlichen gelegenen Grenzen der Teilräume τ_1 und τ_2), wogegen das Integral unempfindlich ist. $x(r, s)$ muß daher verschwinden. Dasselbe Resultat ergibt sich (sofern man vom Elektronenspin absieht), auch in allen höhern Näherungen, da der gerade bzw. ungerade Charakter der Eigenfunktionen für diese erhalten bleibt. Damit ist der Beweis der Behauptung von Abschn. III, § 3, 1 nachgetragen.

(Fortsetzung folgt.)

*) Dem erlaubten Übergang $j \to j$ entspricht dann allerdings der verbotene Übergang $l \to l$. Die zugehörigen Intensitäten müssen daher auf anderen Wege abgeleitet werden.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Dirac's wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre feldtheoretische Ausgestaltung.[1])

Von Cornel Lanczos.

Die bewunderungswürdigen Erfolge der modernen theoretischen atomphysikalischen Forschung einerseits, die unleugbaren und unersetzbaren Verdienste der großen feldtheoretischen Entwicklung des vergangenen Jahrhunderts andererseits, haben uns in den letzten Jahren mehr und mehr an einen keineswegs sympathischen, aber anscheinend unvermeidlichen Dualismus der Denkweisen gewöhnen lassen, dahingehend, daß man für diejenigen Erscheinungen, die sich im leeren Raum abspielen, im Äther, im „Feld", wie man zu sagen pflegt, eine gänzlich andere Struktur der Gesetzmäßigkeiten annehmen muß, als für diejenigen Erscheinungen, bei denen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen, oder auch zwischen Strahlung und Materie eine Rolle spielen. Die Verschiedenheit ist nicht graduell, sondern so einschneidend, daß man eine gänzlich andere geistige Einstellung benötigt, um die eine, bzw. andere Art der Zusammenhänge begrifflich zu verstehen.

Wohl hat es nicht an Bestrebungen gefehlt weder vom einen noch vom andern Lager aus, diesen Gegensatz zugunsten eines einheitlichen Gesichtspunktes aufzuheben. So ist der Versuch gemacht worden, die feldtheoretischen Vorstellungen als einem gewissermaßen kindlichen Stadium des physikalischen Denkens angehörend zu betrachten, die bei fortschreitender Erkenntnis immer mehr zugunsten weniger intuitiver, wesentlich komplizierterer, fast dialektisch anmutender, aber der unmittelbaren Erfahrung mehr angepaßter Anschauungen und Begriffsbildungen preisgegeben werden müßten. Auf der anderen Seite hat gerade einer der größten Entdecker auf dem neuen Gebiet, Schrödinger, den Versuch unternommen, die Quantengesetze auf eine rein feldtheoretische Basis zu stellen, indem er von der analytischen Dynamik ausgehend über das Fermatsche Prinzip hinweg eine Art Wellenoptik aufbaut. Diejenige Funktion, die er mit ψ bezeichnet und die das ganze Atomgeschehen beherrschen soll, soweit quantenhafte Ereignisse in Frage kommen, ist über den ganzen Raum verteilt und hat einen vollständig feldtheoretischen Charakter. Ja, er gab dieser Funktion eine direkte physikalische Interpretation, indem er sie mit der Verteilung der elektrischen Ladung, mit der Dichte der Elektrizität in unmittelbaren Zusammenhang brachte.

Diese Auffassung hat jedoch keinen starken Glauben gefunden und zwar aus zwei Gründen. Einmal gelingt es nicht, wie man ursprünglich vermutete, ein Elektron aus räumlich zerfließenden Wellen durch Interferenz zusammenzubauen, um dabei zu einem so stabilen Gebilde zu kommen, wie man sich das Elektron aus empirischen Gründen feldtheoretisch vorstellen möchte. Weiterhin ist ja der ganzen Theorie etwas der feldmäßigen Auffassung durchaus Fremdes, nämlich die analytische Dynamik zugrunde gelegt. Die Vorschrift, wie man von da aus zu einer Wellengleichung gelangen soll, führt wohl im Fall eines einzigen Körpers zu einer wirklichen Wellentheorie in der gewöhnlichen Raum-Zeit-Welt, doch ist das eher als Zufall zu betrachten. Immer, wenn mehrere Körper aufeinander wirken, wird es vollständig sinnlos, die nach der entsprechenden Vorschrift gebildete Gleichung — die sich an der Erfahrung ebenfalls gut bewährt hat — mit vernünftigen feldtheoretischen Vorstellungen in Zusammenhang zu bringen.

Nun ist in den letzten Jahren, so mannigfach auch die Erfolge der von Schrödinger gefundenen Wellengleichung gewesen sind, in die Vorherrschaft der analytischen Dynamik und der aus ihr in bestimmter Weise abgeleiteten fundamentalen Wellengleichung eine Bresche gelegt worden.

Es gab seit den ersten Anfängen der neuen abstrakten Quantenphysik, die das Bohrsche Atommodell ablöste, eine eigentümliche Schwierigkeit, über deren Wesen man gar nicht so recht ins Klare kommen konnte. Ich meine das, was man kurzerhand als das „rotierende Elektron", oder den „Elektronenspin" bezeichnet. Es ist bekannt, wie grundlegend diese Hypothese die ganze Systematik der Terme, ja das ganze periodische System, den ganzen Schalenaufbau der Elemente beherrscht, wieviel dadurch in Ordnung kam, so daß unter Zuhilfenahme dieser Hypothese, die ja etwas post festum einlief, schon das alte Bohrsche Modell das gesamte Tatsachenmaterial qualitativ richtig, quantitativ in groben Zügen wiederzugeben imstande gewesen wäre.

Eine solche Hypothese konnte natürlich auch die Quantenmechanik in sich aufnehmen, bei entsprechender begrifflicher Uminterpretation. Aber das ganze war so gekünstelt, so aus den Wolken gefallen, so unbegreiflich, daß man sich kaum eines unbehaglichen Gefühls erwehren — kaum die Vermutung von der Hand weisen konnte, daß da noch irgend etwas Fundamentales

1) Vortrag, gehalten in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 25. Oktober 1929.

fehlt oder nicht in Ordnung ist. Und das bewahrheitete sich in der Tat.

Es ist das Verdienst des jungen englischen Theoretikers Dirac, hier des Rätsels Lösung gefunden zu haben. Er grübelte gar nicht einmal über den Elektronenspin nach, dieses erfreuliche Ergebnis zeigte sich vielmehr erst nachträglich als unerwartetes aber eben deshalb um so wertvolleres Geschenk, — wie das bei wissenschaftlichen Entdeckungen so häufig der Fall ist.

Was ihn an der Schrödingerschen Theorie zum Nachdenken anregte, war ein anderer Umstand. Die Schrödingersche Wellengleichung hatte eine merkwürdige Eigenschaft. Sie war in der Zeit von erster Ordnung, in den räumlich Koordinaten aber von zweiter. Wie kann das sein, wo doch die Relativitätstheorie die prinzipielle Gleichheit von Raum und Zeit so überzeugend nachgewiesen hat? Entweder sollte alles von erster Ordnung sein, oder alles von zweiter. Ja, es wäre sogar beides gleichzeitig denkbar. Es wäre möglich, daß eine Gleichung erster Ordnung das Primäre ist, daß aber dann durch nochmalige Differentiation eine Gleichung zweiter Ordnung (aber nunmehr auch in der Zeit von zweiter) von der Art der Schrödingerschen Wellengleichung herauskäme.

Gibt es denn eine solche Wellengleichung erster Ordnung? Wenn es eine gäbe, hätte man sie doch schon längst entdeckt, bei der fundamentalen Bedeutung, die ihr seit Laplace — denken wir auch an ihren Spezialfall, die Potentialgleichung — in der Mathematik und in der gesamten theoretischen Physik immer zugekommen ist. Dirac aber, der seit Begründung der neuen Quantentheorie seine eigenen Wege ging, konnte manches, was bis dahin ungeahnt war, indem er mit Größen operierte, die zu benutzen früher nicht üblich gewesen ist.

Es ist für uns eine triviale Wahrheit, daß zweimal drei ebenso viel ist wie dreimal zwei. Die Mathematik kennt aber auch Größen, für welche eine solche Vertauschbarkeit in der Reihenfolge der Faktoren nicht besteht, — sogenannte nicht-kommutative Größen. Und Dirac hatte die eigentümliche Idee, das Versagen der früheren Physik gegenüber den Feinheiten der Atomdynamik darauf zurückzuführen, daß wir immer so rechnen, als wenn das Vertauschungsgesetz gültig wäre, während in der Natur Größen realisiert sind, die diesem Gesetz nicht folgen, für die vielmehr ein anderes Vertauschungsgesetz gilt, in das in charakteristischer Weise das Plancksche Wirkungsquantum h, das doch für alle Quantenerscheinungen fundamental ist, eingeht. Er bezeichnet solche nicht-kommutative Größen als „q-Zahlen" im Gegensatz zu den gewöhnlichen Zahlen, die er „c-Zahlen" nennt. Unter Benutzung solcher q-Zahlen war es nicht schwierig, die gesuchte Gleichung aufzufinden. Sie enthielt tatsächlich nur erste Differentialquotienten. Als Faktoren, ebenso wie als Unbekannte, traten die q-Zahlen in Aktion. Weiterhin lieferte eine nochmalige Anwendung der Gleichung als mathematische Folge die schon bekannte Schrödingersche Gleichung, die also hier nicht an die Spitze gestellt ist, sondern als Konsequenz herauskommt. Und dabei zeigte sich die überlegene Kraft der neuen Auffassung. War ein äußeres Feld vorhanden, so ergab sich die Schrödingersche Gleichung nicht exakt. Es blieben Korrektionsglieder übrig, und die nähere Betrachtung lehrte, daß diese Glieder für die Spektralterme genau jene Korrekturen lieferten, die man durch die unnatürliche und in ihren quantitativen Einzelheiten ad hoc erfundene Hypothese des rotierenden Elektrons erzwingen mußte. Das war ein bedeutender Erfolg, den man kaum einem Zufall zuschreiben konnte, wenn man den so gänzlich verschiedenen Gesichtspunkt der Ableitung in Betracht zieht.

So verschieden auch die Diracsche Auffassung der Quantenmechanik von den übrigen eingeschlagenen Wegen erscheint: in ihren Konsequenzen fällt sie mit den anderen zusammen. Denn die von Heisenberg verfolgte Methode, welche als prinzipielle Neuerung die Matrizen — also ein quadratisches Schema von Zahlen — in die Betrachtung einführt, läuft der Diracschen insofern parallel, als auch diese Matrizen, wenn man mit ihnen eine Produktbildung vornimmt, dem Vertauschungsgesetz der Multiplikation nicht gehorchen. Man kann eine Matrix direkt als Repräsentation einer „q-Zahl" betrachten, man kann von Heisenberg zu Dirac gelangen, wenn man jene Matrix, die ja eine große Zahl von Elementen, im allgemeinen sogar unendlich viele Elemente enthält, in ihrer Gesamtheit als eine Einheit betrachtet, sie mit einem Buchstaben versieht und in die mathematische Behandlung wie eine nicht-kommutative algebraische Zahl einführt. Umgekehrt kann man die Diracschen nicht-kommutativen Größen auch loswerden, indem man an ihre Stelle Matrizen setzt, die nunmehr aus normalen, unserer gewohnten Anschauung entsprechenden Zahlen aufgebaut sind.

Tut man das mit der Diracschen Wellengleichung, so äußert sich die Wirkung der Matrizen dahin, daß wir an Stelle einer einzigen Gleichung ein System von Gleichungen bekommen und an Stelle der einen fundamentalen ψ-Funktion eine Serie von solchen Funktionen. Die eine Diracsche Gleichung löst sich so auf in ein System von partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung. Genauer gesagt ergibt sich

ein System von vier komplexen Gleichungen mit vier komplexen Unbekannten.

Die Entwicklung von Schrödinger zu Dirac läßt sich an einer historischen Analogie verdeutlichen. Sie entspricht vollständig der Entwicklung der Wellenoptik von Fresnel zu Maxwell. Fresnel arbeitete mit der Wellengleichung, die eine einzige, skalare Gleichung war. Wohl wußte man, daß das Licht eine vektorielle Erscheinung sein muß, wegen der Transversalität der Lichtschwingungen. Von einer detaillierten Vorstellung hat man aber abgesehen, bis sie sich bei Maxwells elektromagnetischer Theorie von selbst einfand. Die Maxwellschen Feldgleichungen sind von erster Ordnung, man kann aus ihnen jedoch die Ausbreitung der elektromagnetischen Erscheinungen mit Lichtgeschwindigkeit, die Wellengleichung, die Fresnel seiner Theorie zugrunde gelegt hat, als Konsequenz ableiten. Die Analogie zum quantenmechanischen Fall ist also in der Tat eine vollkommene. Die Schwierigkeit, die der Schrödingerschen skalaren Theorie aus der Spinwirkung erwachsen ist, möchte ich vergleichen mit der Schwierigkeit, die Fresnel begegnete beim Durchgang des Lichtes durch eine Grenzschicht zweier Medien verschiedener optischer Dichte. Fresnel hatte mit bewunderungswürdigem Taktgefühl die richtigen Verhältnisse erraten, war jedoch zu Annahmen gezwungen, die recht zweifelhaft und wenig stichhaltig erschienen. Die Maxwellsche Theorie lieferte die richtigen Grenzbedingungen ganz von selbst und mit eindeutiger Notwendigkeit.

In einer Beziehung ist unsere Analogie doch nicht ganz zutreffend. Die Maxwellsche Theorie war eine wirkliche Feldtheorie in dem Sinne, daß man den bei ihr auftretenden Größen eine vernünftige, mit geometrischen, also vektoriellen Gebilden repräsentierbare Bedeutung zuschreiben konnte. Schauen wir uns demgegenüber die Diracschen Gleichungen an. Sie lassen sich etwa in folgender Form hinschreiben:[1])

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_3}{\partial t}+i\frac{\partial\psi_4}{\partial x}+\frac{\partial\psi_4}{\partial y}+i\frac{\partial\psi_3}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_1=0\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_4}{\partial t}+i\frac{\partial\psi_3}{\partial x}-\frac{\partial\psi_3}{\partial y}-i\frac{\partial\psi_4}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_2=0\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_1}{\partial t}-i\frac{\partial\psi_2}{\partial x}-\frac{\partial\psi_2}{\partial y}-i\frac{\partial\psi_1}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_3=0\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_2}{\partial t}-i\frac{\partial\psi_1}{\partial x}+\frac{\partial\psi_1}{\partial y}+i\frac{\partial\psi_2}{\partial z}+\frac{2\pi mc}{h}\psi_4=0
\end{aligned}\right| \qquad (1)$$

(m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, h = Wirkungsquantum). Die vier komplexen Größen ψ_1 bis ψ_4 sind als Funktion der drei räumlichen Koordinaten x, y, z und der Zeit t zu betrachten.

Die Gleichungen sehen wenig einladend aus. Die verschiedenen Koordinaten treten in ganz verschiedener Weise auf. So ist das nach x und das nach z differenzierte Glied überall mit i multipliziert, während das bei y nicht der Fall ist. Man hat also den Eindruck, als müßte ein vorgegebenes Vektorgerüst im Raum mit numerierten Achsen vorliegen. Tatsächlich ist dem aber nicht so. Man kann eine beliebige Drehung des Achsenkreuzes vornehmen, ja noch weitergehend: man kann eine beliebige Lorentztransformation vornehmen, ohne Änderung des Gleichungssystems. Es besteht, wie man zu sagen pflegt, Invarianz gegenüber der Gruppe der Lorentztransformationen. Auch das entspricht also vollständig dem Charakter der Maxwellschen Gleichungen.

Nur sind die Gesetze, nach denen sich die komplexen ψ-Größen dabei transformieren, von ganz anderer Struktur, als wir es bei einem Vektor, oder einer Feldstärke oder dgl. gewohnt sind. Man müßte sich also diese ψ-Funktionen in unbestimmter Weise als irgendwelche Hilfsgrößen vorstellen, die für das quantenmechanische Geschehen fundamental sind, ohne daß man ihnen eine unmittelbare Bedeutung zuschreiben könnte. Glücklicherweise — und das ist sehr merkwürdig — kann man aus den ψ-Größen in quadratischer Weise Ausdrücke bilden, die nun einen wirklichen feldtheoretischen Sinn haben. Schreiben wir folgende vier Ausdrücke hin:

$$\left.\begin{aligned}
&(\psi_1\psi_2^*+\psi_2\psi_1^*)-(\psi_3\psi_4^*+\psi_4\psi_3^*)\\
&i[(\psi_1\psi_2^*-\psi_2\psi_1^*)-(\psi_3\psi_4^*-\psi_4\psi_3^*)]\\
&(\psi_1\psi_4^*-\psi_2\psi_3^*)-(\psi_3\psi_2^*-\psi_4\psi_1^*)\\
&i[(\psi_1\psi_4^*+\psi_2\psi_3^*)+(\psi_3\psi_2^*+\psi_4\psi_1^*)]
\end{aligned}\right| \qquad (2)$$

(Stern bedeutet: konjugiert komplex), so zeigt sich, daß diese vier Größen zusammen einen sogenannten „Vierervektor" bilden, also das ver-

1) Vgl. z. B. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig 1928 (Hirzel), S. 171. Die Originalarbeiten Diracs erschienen in der Proc. Roy. Soc., insbesondere **117**, 610; **118**, 351, 1928.

einiger, was in der gewöhnlichen dreidimensionalen Interpretation als Stromdichte (die ersten drei Ausdrücke) und Ladungsdichte (der vierte Ausdruck, abgesehen vom Faktor i), auftritt. Der vierte Ausdruck entspricht jener Größe, die Schrodinger als „Dichte der Elektrizität" gedeutet hat; in dieser Interpretation würde also jener Vektor, dessen Komponenten in den ersten drei Zeilen stehen, die elektrische Dichte durch den elektrischen Strom ergänzen. Tatsächlich besteht infolge der Feldgleichungen (1), die die ψ-Größen miteinander verbinden, der wichtige Umstand, daß ein Erhaltungssatz gilt: die Zunahme der Elektrizität in einem beliebigen Volumen ist gleich der durch den Strom hineingeführten Elektrizitätsmengen.

Man ist jedoch aus den oben angegebenen Gründen mehr geneigt, der von Schrödinger eingeführten Größe eine abstraktere Wendung zu geben und sie als eine statistische Größe, als eine Wahrscheinlichkeit zu interpretieren, nämlich als die Zahl der Teilchen, die sich im Durchschnitt in der Volumeneinheit befinden. Der ergänzende Vektor bedeutet dann den „Wahrscheinlichkeitsfluß": die Zahl der Teilchen, die im Durchschnitt durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit hindurchfliegen. Das erwähnte Erhaltungsgesetz bedeutet jetzt die Erhaltung der Zahl der mit fester Ladung versehenen Teilchen.

Soweit die Diracsche Theorie in ihren allgemeinen Grundzügen. Und nun komme ich zu dem Punkt, wo meine eigene Untersuchung einsetzt. Ich habe den Versuch gemacht — bzw. eine gelegentliche Beobachtung hat mich dazu geführt — diese Theorie so zu ergänzen, daß sie einen wirklichen feldtheoretischen Charakter bekommt. Das ist bei dem hingeschriebenen Gleichungssystem an und für sich noch nicht möglich. Es kommt jedoch im letzten Glied eine Konstante vor: $\frac{2\pi m c}{h}$, die ich mit α bezeichnet habe. In die Wellengleichung geht nur das Quadrat dieser Konstanten ein und man ist nicht sicher, ob man das letzte Glied mit positivem oder negativem Vorzeichen einführen soll, beide Möglichkeiten sind zulässig. Man kann nun denken, nicht diese, oder die andere Möglichkeit in Betracht zu ziehen, sondern beide zusammen. Natürlich nicht für ein und dasselbe Funktionensystem, man muß vielmehr für jedes Vorzeichen je ein ψ-Funktionssystem hinschreiben. Wir haben also dann 8 komplexe Gleichungen mit 8 komplexen ψ-Funktionen. Dieses gesamte System, das nunmehr 2 Diracschen Gleichungen (einmal mit $+\alpha$, einmal $-\alpha$) äquivalent ist, hat viel allgemeinere Transformationseigenschaften, als die eine oder andere Gleichung für sich allein, und nun gelingt es, den ersehnten feldtheoretischen Standpunkt vollständig durchzuführen. Die mathematischen Entwicklungen, die eindringlich zeigen, wie eindeutig der Weg zur Verwirklichung des Programms vorgeschrieben ist, will ich hier beiseite lassen und gleich auf das Resultat hinsteuern[1]). Die im Vorangegangenen in historischer Beziehung benutzte Analogie zu den Maxwellschen Gleichungen bekommt jetzt einen direkten sachlichen Hintergrund.

Es sei an die bekannten Maxwellschen Gleichungen, die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes, erinnert. Sie lauten für das Vakuum:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \operatorname{rot}\mathfrak{H} &= 0 \\ \operatorname{div}\mathfrak{E} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (A)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \operatorname{rot}\mathfrak{E} &= 0 \\ \operatorname{div}\mathfrak{H} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (B) \qquad (3)$$

Der allgemeineren Verständlichkeit halber ist die elementare vektoranalytische Schreibweise in Anwendung gebracht und von der tensoranalytischen Formulierung, wie sie die Relativitätstheorie gibt, die erst den großen Überblick ermöglicht, Abstand genommen worden.

Für ponderable Körper hat Maxwell bekanntlich an seinen Gleichungen verschiedene Modifikationen angebracht, doch hat die Elektronentheorie einen Teil dieser Modifikationen als überflüssig erkannt und nur die elektrische Ladung und den ihr entsprechenden Konvektionsstrom beibehalten. Die Gleichungen lauten dann mit dieser Ergänzung:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \operatorname{rot}\mathfrak{H} &= -\frac{4\pi\varrho}{c}\mathfrak{v} \\ \operatorname{div}\mathfrak{E} &= 4\pi\varrho \end{aligned}\right\} \quad (A)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \operatorname{rot}\mathfrak{E} &= 0 \\ \operatorname{div}\mathfrak{H} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (B) \qquad (4)$$

Das Gleichungssystem (B) läßt sich durch Einführung der Potentiale, des „Vektorpotentials" $\mathfrak{A}$ und des „skalaren Potentials" φ (in der vierdimensionalen Vereinigung zusammengefaßt zum „Viererpotential" φ_i, das man auch als „Vektorpotential" zu bezeichnen pflegt, so daß wir für $\mathfrak{A}$ die Bezeichnung „räumliches Vektorpotential" benutzen wollen), auflösen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H} &= \operatorname{rot}\mathfrak{A} \\ \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \operatorname{grad}\varphi \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

1) Die Originalarbeiten des Verf. erschienen in der Zeitschr. f. Phys. **57**, 447, 474, 484, 1929.

(die beiden Ausdrücke für $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ gehören — wie die Relativitätstheorie zeigt — durchaus zusammen. Denn sie stellen in vier Dimensionen nur die eine Beziehung dar, die dreidimensional in der Gleichung $\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$ zum Ausdruck kommt.)

Betrachten wir nun die Diracschen Gleichungen in jener oben angemerkten Verdoppelung, so können wir bei entsprechender Zuordnung auch diese in ein ganz ähnliches System, wie das Maxwellsche zusammenfassen.

Der Unterschied ist nur der, daß in den Maxwellschen Gleichungen bloß die elektromagnetische Feldstärke als fundamentale Feldgröße auftritt. Das Vektorpotential führen wir nur als Hilfsgröße zwecks Lösung der Gleichungen ein. In unserem neuen System hingegen ist es so, daß das Vektorpotential neben der Feldstärke mit zu den Feldgrößen gehört, daß sie primär in den Gleichungen erscheint. Das zweite System der Maxwellschen Gleichungen und die Gleichungen (5) sind einander äquivalent, wir könnten von Anfang an die Gleichungen (4 B) durch (5) ersetzen. Wir pflegen das nicht zu tun, weil die Gleichungen (5) keine direkten Beziehungen zwischen den Feldstärken enthalten, sondern neue Größen einführen. Hier aber haben wir allen Grund, das zweite Maxwellsche System durch die Gleichungen (5) zu ersetzen. Es tritt uns nämlich jetzt das erste Maxwellsche System in einer modifizierten Form entgegen, in der auch die Potentiale auftauchen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \alpha^2 \mathfrak{A} \\ \operatorname{div} \mathfrak{E} &= -\alpha^2 \varphi . \end{aligned}\right|$$

Das zweite System der Maxwellschen Gleichungen, also die Verknüpfung der Feldstärke mit dem Vektorpotential, bleibt unverändert bestehen.

Zusammenfassend können wir sagen: Wir haben zehn Feldgrößen: die elektromagnetische Feldstärke (6 Komponenten) und das Vektorpotential (4 Komponenten). Zwischen denen bestehen 10 Feldgleichungen, die wir zusammengestellt noch einmal hinschreiben wollen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \alpha^2 \mathfrak{A} \\ \operatorname{div} \mathfrak{E} &= -\alpha^2 \varrho \end{aligned}\right| \quad \text{(A)}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi \\ \mathfrak{H} &= \operatorname{rot} \mathfrak{A} \end{aligned}\right| \quad \text{(B)} \qquad (6)$$

Zwischen $\mathfrak{A}$ und φ besteht infolge der Gleichungen (A) eine Verbindung, die auch in der Maxwellschen Theorie der Einfachheit halber vorausgesetzt wird, hier aber als Notwendigkeit herauskommt, nämlich die Beziehung:

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 . \qquad (7)$$

Sie kann als 11. Gleichung zu unserem System hinzugefügt werden und stellt die Kontinuitätsgleichung der Elektrizität dar.

In der Tat: Vergleichen wir das System (6) mit den Gleichungen (4) der Elektronentheorie, so erkennen wir, daß die Aussage der Diracschen Gleichung einfach so zu verstehen ist, daß der Viererstrom proportional ist zum Vierer-potential:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{i} = \varrho \mathfrak{v} &= -\frac{c}{4\pi}\alpha^2 \mathfrak{A} \\ \varrho &= -\frac{1}{4\pi}\alpha^2 \varphi . \end{aligned}\right| \qquad (8)$$

Die Gleichung (7) enthält also tatsächlich das bekannte Gesetz von der Erhaltung der Elektrizität[1]).

Wir wollen nicht verschweigen, daß das allgemeine System von 2-mal 8 Gleichungen, das 2 Diracschen Gleichungen aequivalent ist, falls man alles reell macht, mehr Größen enthält und mehr Gleichungen, als bis jetzt angegeben. In den Maxwellschen Gleichungen drückt sich eine eigentümliche Polarität aus, dahingehend, daß nur ein elektrischer Viererstrom da ist, aber kein magnetischer. Bei der weitgehenden Symmetrie, mit der $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in den Gleichungen auftreten, könnte man das a priori nicht vermuten, und im allgemeinen Schema, das sich uns unmittelbar bei Übertragung der verdoppelten Diracschen Gleichung präsentiert, tritt diese Polarität tatsächlich nicht zutage. Ist nun auch ein magnetischer Strom da, so kann man das Feld aus 2 Feldern superponieren: einmal der schon betrachtete Fall mit elektrischem Strom ohne magnetischen; dann der umgekehrte Fall: magnetischer Strom ohne elektrischen. Man braucht im letzteren Fall nur die Rolle von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zu vertauschen (statt $\mathfrak{E}$ ist $\mathfrak{H}$, statt $\mathfrak{H}$ ist

1) Es mögen unsere Gleichungen auch in der einheitlichen vierdimensionalen Schreibweise der Relativitätstheorie mit den üblichen Bezeichnungen hingeschrieben sein:

$$\frac{\partial F_{\nu i}}{\partial x_\nu} = \alpha^2 \varphi_i \qquad \text{(A)}$$

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} . \qquad \text{(B)} \qquad (6a)$$

Aus den Gleichungen (A) folgt die Kontinuitätsgleichung des Vektorpotentials:

$$\frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x_\nu} = 0 . \qquad (7a)$$

$-\mathfrak{E}$ zu setzen) und kann die Feldstärke nun durch ein „magnetisches Vektorpotential" darstellen. Das gesamte $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ setzt sich dann additiv aus den entsprechenden Teilausdrücken zusammen. Das sind 6 Gleichungen. Hinzu kommt die Aussage, daß der elektrische Strom dem elektrischen, der magnetische Strom dem magnetischen Vektorpotential proportional ist: das sind 2-mal 4, also 8 Gleichungen. Schließlich die Kontinuitätsgleichung für den elektrischen und magnetischen Strom sind wieder 2 Gleichungen: zusammen 16 Gleichungen.

Ja, im allgemeinen Diracschen System würden noch 2 Skalare auftreten, die in der Maxwellschen Theorie überhaupt fehlen, — gerade infolge der Kontinuitätsgleichung. Würden wir sie auch beibehalten (und damit die Kontinuitätsgleichung nicht voraussetzen), so hätten wir ganz allgemein folgende Feldgrößen: Die elektromagnetische Feldstärke (6 Komponenten), das elektrische und magnetische Vektorpotential (2 mal 4 gleich 8 Komponenten) und 2 Skalare, zusammen 16 Feldgrößen, entsprechend den 8 komplexen ψ-Größen. In der neuen Interpretation ist alles reell geworden und es spielen bloß feldtheoretisch vernünftige Größen eine Rolle.

Nun haben wir aber gewichtige Gründe dafür, diese Mannigfaltigkeit von Größen einzuschränken, und bei jenen bereits angegebenen Gleichungen (6) zu bleiben, in denen diese Einschränkung bereits vorgenommen wurde.

Betrachten wir nämlich vom Gesichtspunkt unserer Zuordnung aus jene 4 in quadratischer Weise aus den Fundamentalgrößen aufgebauten Ausdrücke (2), die bei Dirac einen Vierervektor bildeten, so erscheinen dieselben durch die veränderten Transformationsverhältnisse nunmehr in einer bemerkenswert anderen Interpretation. Sie transformieren sich nicht mehr wie Stromdichte und Ladungsdichte (wie ein Vierervektor), sondern wie Energiestrom und Energiedichte. Der Diracsche Erhaltungssatz wird einfach zum Erhaltungssatz der Energie.

In der Tat besteht der bemerkenswerte Umstand, daß jene Ausdrücke, wenn wir sie in unseren Feldgrößen berechnen, vollständig mit dem Poyntingschen Vektor und der Energiedichte der Maxwellschen Theorie übereinstimmen, soweit sie von der elektromagnetischen Feldstärke abhängen. Nur kommen hier noch Zusatzglieder hinzu, die das Vektorpotential enthalten. Würden wir $\alpha = 0$ setzen, so hätten wir die Maxwellschen Vakuumgleichungen und gleichzeitig die Energiebilanz der Maxwellschen Theorie in unveränderter Formulierung. Infolge Modifikation der Maxwellschen Gleichungen durch die Glieder mit α^2 im System (A) werden auch die Ausdrücke für Energiestrom und Energiedichte modifiziert: es treten auch hier additiv Glieder mit dem Faktor α^2 hinzu, die nun nicht mehr von der Feldstärke, sondern vom Vektorpotential abhängen, so daß auch hier der Charakter des Vektorpotentials als primäre Feldgröße zum Ausdruck kommt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei jenen 3 Gleichungen, die wir zum Energiesatz ergänzend hinzufügen können und die die Erhaltung des Impulses ausdrücken.

Die 16 Größen, die insgesamt in den Erhaltungssätzen für Impuls und Energie auftreten, bilden in ihrer Gesamtheit den sogenannten „Spannungs-Energie-Tensor". Es ist eine fundamentale Eigenschaft dieses Tensors, daß er symmetrisch ist. Diese wichtige Eigenschaft würde nun verloren gehen, wenn wir alle Größen beibehalten würden, die im allgemeinen Schema auftreten. So wird insbesondere durch jene beiden Skalaren, die in den Maxwellschen Gleichungen fehlen, eine Unsymmetrie bedingt, ebenso aber auch durch das Vorhandensein eines magnetischen Stroms neben dem elektrischen. Wollen wir an der fundamentalen Symmetrie des Spannungsenergietensors festhalten, so haben wir gerade alle die Größen zu streichen, die auch der Maxwellschen Theorie fremd sind. Gleichzeitig wird uns damit auch die Polarität, die in den Maxwellschen Gleichungen zutage tritt, wohl begreiflich.

Obwohl wir von einer Verdoppelung der Diracschen Gleichung ausgegangen sind und so auch die Anzahl der quantenmechanischen Fundamentalgrößen verdoppelt haben, gelangen wir doch durch diese nachträgliche Einschränkung zu einem System, das nicht viel über eine einzige Diracsche Gleichung hinausgeht. (10 Feldgrößen an Stelle der 4 komplexen ψ). Ja, wenn wir unser System vom Standpunkt der Anfangsbedingungen betrachten, so ist die Einschränkung noch größer, als bei Dirac. Denn dort kommt in allen 4 Gleichungen je eine zeitliche Ableitung vor, so daß zur Bestimmung des Systems alle 4 ψ-Funktionen zur Zeit $t = 0$ frei vorgeschrieben werden dürfen. Hier ist es so, daß durch Angabe von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{A}$ (also nur 6 Bestimmungsstücke) die ganze zeitliche Fortsetzung bereits bestimmt ist. Denn aus der Divergenz von $\mathfrak{E}$ ergibt sich φ, aus der Rotation von $\mathfrak{A}$ bekommen wir $\mathfrak{H}$, und die übrigen Feldgleichungen bestimmen die zeitliche Fortsetzung von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{A}$. (Bei den Maxwellschen Gleichungen ist die Freiheit in den Anfangsbedingungen noch geringer, dort können $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ vorgegeben werden, aber beide unter der Bedingung der Divergenzfreiheit.)

Es ist sehr reizvoll zu verfolgen, wie sowohl unsere Feldgleichungen, als auch unsere Aus-

drücke für Spannung und Energie in so enger Beziehung zur Maxwellschen Theorie bzw. zur Elektronentheorie stehen. Könnten wir aus unseren Gleichungen ein Elektron herauskonstruieren, so wären wir a priori dessen sicher, daß die Impuls-Energie-Bilanz in jedem Punkt des Feldes aufrecht zu erhalten ist. Die Elektronentheorie hatte da bekanntlich mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen. Um die Bilanz auch in solchen Punkten zu bewahren, wo Ladung sitzt, mußte man zu einem hypothetischen mechanischen Impuls und entsprechender Energie Zuflucht nehmen. Diese erscheinen bei uns ganz von selbst, in den erwähnten Korrektionsgliedern, die zu den Maxwellschen Ausdrücken hinzutreten und tatsächlich als mechanischer Impuls bzw. Energie interpretierbar sind[1]).

Bei dieser Sachlage erscheint der Gedanke sehr naheliegend, ob man nicht von hier aus den Gesichtspunkt finden könnte, jenen eingangs erwähnten Zwiespalt zwischen feldtheoretischer und quantenmechanischer Betrachtung zu beheben und die feldtheoretische Basis auch auf die Quantenerscheinungen auszudehnen. Die bis jetzt behandelten Gleichungen der Diracschen Theorie sollen nur für den Fall gelten, daß ein Elektron allein da ist, ohne äußeres Feld. Ist ein äußeres elektromagnetisches Feld vorhanden, so werden die Gleichungen bei Dirac nach bestimmter Vorschrift ergänzt, wobei das Vektorpotential des äußeren Feldes als gegebene Größe eingeführt wird. Bedenken wir nun, wie weitgehend die Gleichungen, zu denen wir gelangt sind, eine Verwandtschaft zur Elektronentheorie zeigen, so muß es doch als höchst unwahrscheinlich erscheinen, daß es einerseits eine gewöhnliche Elektronentheorie geben soll, die uns ein Vektorpotential zu liefern hat, und dann noch eine besondere Elektronentheorie der Quantenmechanik. Da unsere Theorie ein Vektorpotential bereits enthält, ist es doch sehr naheliegend, dasselbe auch für das vom Elektron erzeugte elektromagnetische Feld in Anspruch zu nehmen, also mit dem gewöhnlichen Vektorpotential zu identifizieren. Die Zusatzglieder, durch die wir die Gleichungen zu ergänzen haben, setzen dann keine äußeren Feldgrößen mehr voraus, sondern enthalten nur die eigenen Feldfunktionen. Und zwar müßten dieselben nun quadratisch auftreten, da die Ergänzungsglieder bei Dirac linear in den ψ und linear im äußeren Vektorpotential sind. Die Gleichungen für das freie Elektron würden also dann als erste Approximation eines in Wirklichkeit nicht-linearen Gleichungssystems zu gelten haben, die Ergänzung für das äußere Feld Berücksichtigung von Korrektionsgliedern zweiter Ordnung bedeuten. Wir haben in der Tat vielfache Anzeichen dafür, daß eine leistungsfähige Feldtheorie nur auf nicht-lineare Gleichungen aufgebaut sein kann. Die Tatsache, daß die Lösung einer linearen Gleichung auch mit einem beliebigen Faktor multipliziert Lösung bleibt, deutet auf eine Freiheit hin, die in der Natur kein Korrelat findet. Es sei jedoch gleich hier bemerkt, daß diese nicht-lineare Erweiterung unserer Gleichungen, die die Einführung des äußeren Feldes ersetzen soll, noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist.

Wir wollen nun unser System (6) von dem Gesichtspunkt aus betrachten, ob eine Verschmelzung mit der Elektronentheorie wirklich denkbar wäre, in dem Sinne, daß die klassische Elektronentheorie als erste Näherung gelten dürfte. Es ist leicht zu erkennen, daß dieses Vorhaben nicht ohne weiteres durchführbar ist. Die Konstante α ist keineswegs klein, vielmehr sehr groß (von der Größe $2{,}6\ 10^{10}\ \mathrm{cm}^{-1}$), so daß diese Glieder keinesfalls als Korrektion aufzufassen sind und die normalen Vakuumgleichungen der Elektronentheorie auch angenähert nicht herauskommen. Wenn man sich die naheliegende Vorstellung bildet, daß die Quantenerscheinungen Wirkungen auf inner-atomare Entfernungen sind, die klassische Feldtheorie hingegen die ferneren, materiefreien Gebiete beherrscht, so kommt man zur Vermutung, die Konstante α nicht als tatsächliche Konstante zu betrachten, sondern an ihre Stelle eine Feldfunktion zu setzen, die in zentralen Gebieten einen hohen Wert besitzt, dann aber nach außen gegen einen sehr kleinen Wert abfällt. Es wäre sowieso aussichtslos, in eine konsequente Feldtheorie eine Konstante mit der Masse des Elektrons einzuführen: der Massenunterschied von Elektronen und Protonen würde damit von Haus aus der Erklärung entzogen sein.

Wir können noch einen anderen Gesichtspunkt geltend machen, um eine solche Vermutung auch innerlich zu rehabilitieren. Die Einsteinsche Relativitätstheorie hat gezeigt, daß mit jeder Energie auch Masse verbunden ist und diese wirkt ihrerseits wieder gravitierend, also die Geometrie beeinflussend. Wir könnten versuchen, den Spannungsenergietensor, den wir gefunden haben, in unmittelbare Verbindung mit dem Riemannschen Krümmungstensor zu bringen, so ähnlich, wie das mit dem Spannungsenergietensor der Maxwellschen Theorie geschehen ist. Da uns aber der innere Sinn unserer Gleichungen noch gänzlich unbekannt ist, würde eine solche nicht auf innerer Notwendigkeit beruhende Verbindung wahrscheinlich ebenso wenig

1) Siehe ausführlicher: „Die Erhaltungssätze in der feldmäßigen Darstellung der Diracschen Theorie", Zeitschr. f. Phys. **57**, 484, 1929.

zu wesentlichen neuen Resultaten führen, wie das dort der Fall war.

Wir wollen statt dessen eine andere provisorische Überlegung gelten lassen, die summarischer ist, aber plausible Gründe für sich hat. Die Lorentztransformation scheint sich für alle feldtheoretischen wie auch für alle quantenmechanischen Erscheinungen durchaus gut zu bewähren. Nun ist aber die Lorentztransformation etwas für die Geometrie sehr Symptomatisches. In einem irgendwie gekrümmten Raum hätte eine solche Transformation, die doch an die Existenz von Cartesischen Koordinaten gebunden ist, keinen Sinn. Wohl könnte man lokale Lorentztransformationen ausführen, aber nicht solche, die universell sind für den ganzen Raum. Die Tatsache der Lorentztransformation scheint also dafür zu sprechen, daß die Geometrie von der euklidischen nicht stark abweichen kann, daß der Einfluß der Raumkrümmung nur in sekundärer Weise in die Wagschale fällt, für die erste Näherung aber noch nicht in Frage kommt.

Tatsächlich ist dem aber nicht so. Es gibt eine Riemannsche Geometrie, die als eine unmittelbare Verallgemeinerung der euklidischen zu betrachten ist und die auch die Lorentztransformation noch genau so zuläßt wie jene. Das Linienelement dieser Geometrie unterscheidet sich vom euklidischen Linienelement nur um einen gemeinsamen Faktor. Wir meinen also eine Geometrie von folgender Struktur:

$$ds^2 = \sigma\,(dx^2 + dy^2 + dz^2 + i^2c^2dt^2) \qquad (9)$$

oder in einheitlicher Schreibweise:

$$ds^2 = \sigma \Sigma dx_i^2 \qquad (9a)$$

Man pflegt zu sagen: eine solche Geometrie ist „konform" auf die euklidische abbildbar. Der Faktor σ, den wir kurz als „Maßfaktor" bezeichnen wollen, kann eine beliebige Funktion des Ortes (der 4 Koordinaten) sein[1]).

Jede kovariante Gleichung im Rahmen dieser Geometrie ist a priori von solcher Struktur, daß man sie auch „rein euklidisch" interpretieren kann, daß sie also auch die Lorentztransformation verträgt, obwohl σ beliebig stark variieren darf und die Geometrie somit auch annähernd nicht euklidisch zu sein braucht. Natürlich wird auch die Funktion σ in den Gleichungen auftreten. Sie ist gegenüber Lorentztransformationen wie eine gewöhnliche Skalare zu behandeln.

Unsere Gleichungen (6), bzw. (6 a), die eine euklidische Maßbestimmung voraussetzen, können leicht in allgemein kovariante Form gebracht werden, wodurch sie in ein beliebig gekrümmtes Riemannsches Grundfeld übertragbar sind. Denken wir uns nun die Geometrie (9) zugrunde gelegt. Es zeigt sich, daß das System (B), welches Feldstärke und Vektorpotential mit einander verbindet, auch weiter unverändert bleibt. Im System (A) hingegen, gerade an der Stelle, wo wir es benötigen: im Massenglied, tritt jetzt der Maßfaktor σ auf. Der ganze Unterschied gegen früher ist, daß an Stelle der Konstanten α^2 jetzt $\alpha^2\sigma$ als Faktor auf die rechte Seite des Systems (A) zu setzen ist.

Damit gelangen wir zu einer neuen Möglichkeit, das Massenglied in die Gleichungen einzuführen. Wir stellen uns vor, daß wir unsere Gleichungen anzusetzen haben, jedoch nicht mit der sehr großen Konstanten α^2, sondern mit einer sehr kleinen, ihrer Größe noch vorerst unbekannten Konstanten, die wir mit k bezeichnen wollen. Weiterhin wollen wir uns die Geometrie im angegebenen Sinne modifiziert denken. Dann ist es so, daß in weiter Entfernung, wo die Metrik praktisch euklidisch, der Maßfaktor σ also auf 1 abgeklungen ist, die Vakuumgleichungen der Elektronentheorie nur ganz wenig modifiziert erscheinen. Im zentralen Gebiet des Elektrons hingegen, wo eine große elektrische und mechanische Energie aufgespeichert ist, wird der Raum so stark gekrümmt, daß σ dort zu sehr großen Werten ansteigt, wodurch das Glied $k\sigma$ sehr groß wird, im Durchschnitt von solcher Größe, wie es dem früheren α^2 der Diracschen Theorie entspricht[1]).

Ist nun das, was wir erreicht haben, nicht nur als eine formale Vervollkommnung, sondern auch als eine Vertiefung der Elektronentheorie aufzufassen — können wir hoffen, auf diesem Wege

---

[1]) Dieser Faktor erinnert etwas an den „Eichfaktor" der Weylschen Geometrie, hat aber eine ganz andere Bedeutung, da wir hier durchaus im Rahmen der Riemannschen Geometrie bleiben.

[1]) Die Gleichungen (6) lauten in allgemein kovarianter Formulierung:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}F^{\nu i}}{\partial x_\nu} = \alpha^2\varphi^i \quad \text{(A)}$$
$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} \quad \text{(B)} \qquad (10)$$

Bei der angenommenen Maßbestimmung ist:

$$F^{ik} = \frac{1}{\sigma^2}F_{ik},\ \sqrt{g} = \sigma^2,\ \varphi^i = \frac{1}{\sigma}\varphi_i,$$

also läßt sich das System (A) in der Form schreiben:

$$\frac{\partial F_{\nu i}}{\partial x_\nu} = k\sigma\varphi_i \qquad (11)$$

mit k an Stelle von α^2. Die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\varphi^\nu}{\partial x_\nu} = 0$$

wird jetzt:

$$\frac{\partial \sigma\varphi_\nu}{\partial x_\nu} = 0. \qquad (12)$$

der Theorie der Materie näher zu kommen? Es wäre dies möglich, wenn es uns gelänge, aus unseren Feldgleichungen ein Gebilde zu konstruieren, das als Repräsentation des Elektrons gelten dürfte.

Offenbar sind jedoch die de Broglieschen „Phasenwellen", auf die Diracs Theorie letzten Endes zugeschnitten ist, wenig dazu angetan, ein Elektron feldtheoretisch zu repräsentieren. Sie stellen Schwingungen in der Zeit dar, während kaum daran zu zweifeln ist, daß im Hinblick auf den weitgehend stabilen Charakter, den das Elektron nach außen zeigt, ein wirklich befriedigendes feldtheoretisches Modell nur statisch aufgebaut sein kann.

Haben unsere Feldgleichungen statische Lösungen? Und zwar überall reguläre Lösungen, im Sinne der Schrödingerschen „Eigenwertphysik", da nur solche Lösungen ernstlich in Frage kommen können? Lösungen mit Singularitäten gibt es selbstverständlich, müßten wir aber solche zulassen, so würden unsere Gleichungen um nichts die klassischen Feldgleichungen übertreffen und hätten mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen wie jene.

Im statischen kugelsymmetrischen Fall muß das räumliche Vektorpotential $\mathfrak{A} = 0$ gesetzt werden. Das erkennen wir ohne weiteres aus der Kontinuitätsgleichung. Das Feld wird also durch das skalare Potential φ allein beherrscht. Für dieses haben wir die Gleichung:

$$\Delta\varphi = k\sigma\varphi \qquad (13)$$

(Δ der dreidimensionale Laplacesche Operator).

Nun kann diese Gleichung unter keinen Umständen von 0 verschiedene reguläre Lösungen besitzen, — wie das durch eine Integralumformung leicht zu zeigen ist — so lange die rechte Seite überall positiv ist. k ist aber eine positive Konstante, σ ist ebenfalls positiv und kann seiner Bedeutung nach nirgends 0 oder gar negativ werden. So müssen wir also auf unser Vorhaben verzichten bzw. es als vorläufig undurchführbar bezeichnen, bevor die Gleichungen nicht in exakterer Formulierung, nämlich unter Ergänzung durch jene erwähnten quadratischen Glieder, vorliegen.

Es ist dennoch bemerkenswert, daß die Unmöglichkeit statischer Lösungen nicht einen prinzipiellen Hintergrund hat, sondern nur die Folge davon ist, daß wir k als eine positive Konstante eingeführt haben. An den allgemeinen Eigenschaften des Gleichungssystems würde nichts geändert werden, wenn k negativ wäre und — trotz des spekulativen Charakters dieses Gedankens — scheint es mir nicht uninteressant, diese Möglichkeit etwas näher ins Auge zu fassen. Dann hat man nämlich wirklich das elementare Beispiel einer konsequenten Feldtheorie, die ein Elektron als reguläres, statisches Gebilde tatsächlich zu konstruieren gestattet.

Wir müßten natürlich über den Feldverlauf der geometrischen Funktion σ orientiert sein. In Unkenntnis dessen wollen wir eine Schematisierung vornehmen, was möglich ist, ohne daß der allgemeine Charakter der Lösung einschnei-

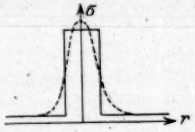


Fig. 1.

dend geändert würde. Die Art der Schematisierung ist aus der Fig. 1 zu ersehen. Die gestrichelte Kurve soll den vermuteten Funktionenverlauf andeuten, als Funktion des Abstandes r, der bei einer kugelsymmetrischen Lösung die einzige veränderliche ist. Die ausgezogene eckige Kurve ist die schematisierte Darstellung[1]): inner-

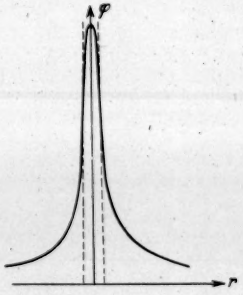


Fig. 2.

halb eines gewissen Gebietes („Radius des Elektrons") ein konstanter großer Wert, dann plötzliches Herunterfallen auf den konstanten Wert 1 im Außenraum.

Der entsprechende Verlauf des elektrostatischen Potentials ist dann in Fig. 2 angegeben. Im Außenraum das klassische $\frac{1}{r}$-Gesetz, im Innenraum findet eine „Abrundung" statt mit stetigem Anschluß auch in der Tangente.

1) Diese Art der Schematisierung ist in quantenmechanischen Untersuchungen schon öfters angewendet worden; vgl. z. B. die bekannte Untersuchung von Gamow (ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928) über den radioaktiven Zerfall.

Nehmen wir die Schwelle bei gleicher Höhe breiter, (also den „Radius" größer) so ergibt sich das Bild der Fig. 3. Außerhalb wieder das Gesetz $\pm \frac{1}{r}$, innerhalb das Gesetz $\frac{1}{r} \sin \frac{2\pi r}{\lambda_0}$, mit stetigem Anschluß an der Grenze, die um irgend ein ungeradzahliges Vielfaches von λ_0

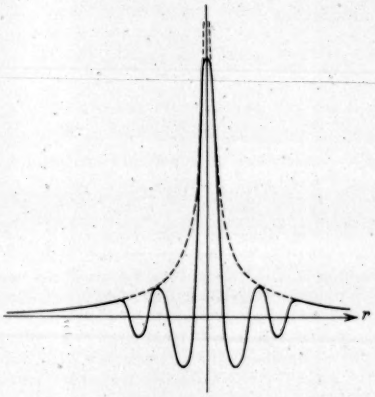


Fig. 3.

vom Mittelpunkt entfernt liegen muß. Aus der Höhe der Schwelle, die wir der Konstanten der Diracschen Theorie entsprechend annehmen, ergibt sich für die Wellenlänge λ_0:

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} = a = \frac{2\pi m c}{h} \qquad (14)$$

also:

$$\lambda_0 = \frac{h}{m c}. \qquad (15)$$

Anstelle der de Broglieschen charakteristischen Frequenz tritt hier eine charakteristische Wellenlänge. Die de Broglie'sche Phasenwelle, die einem ruhenden Elektron zugeordnet ist, besteht aus Schwingungen in der Zeit, mit räumlich konstanter Amplitude. Hier haben wir im Innern des Elektrons umgekehrt: räumliche Schwingungen in der Feldverteilung des Potentials, mit zeitlich konstanter Amplitude. Raum und Zeit haben gewissermaßen ihre Rollen vertauscht.

Da wir eine lineare Gleichung vor uns haben, bleibt ein Proportionalitätsfaktor in der Lösung frei, was mit dem bestimmten Wert e der Ladung in Widerspruch steht. Bedenken wir aber, daß die Gleichung in Wirklichkeit nicht linear ist. Denn σ selbst hängt ja in irgend einer noch unbekannten Weise vom Potential φ ab. Würden wir diese Abhängigkeit kennen, so müßte sich daraus Höhe und Breite der Schwelle, ebenso wie auch der Amplitudenfaktor — also die Ladung des Elektrons — eindeutig bestimmen. (Genauer gesagt, müßten 2 Lösungen existieren, entsprechend den beiden Grundgebilden Elektron und Proton.) Wir betrachten es als günstiges Zeichen, daß in Höhe und Breite der Schwelle zwei Parameter zur Verfügung stehen, entsprechend der beiden Konstanten, die das Elektron (wie auch das Proton) makroskopisch charakterisieren: Ladung und Masse.

Denken wir uns eine große Anzahl von Elektronen in einer Ebene nebeneinander und schematisieren wir diesen Fall für den Potentialverlauf durch eine unendliche „Wand", zu der wir die Ladungen zusammenfließen lassen. Wir erhalten

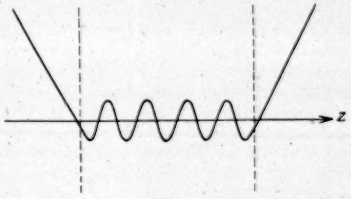


Fig. 4.

das Bild der Fig. 4: Außerhalb, wie klassisch, linearer Anstieg, innerhalb periodische Schwingungen mit konstanter Amplitude. Wird diese Wand mit der Geschwindigkeit v in Bewegung gesetzt, so brauchen wir bloß eine Lorentztransformation anzuwenden, um den Feldverlauf des Potentials zu erhalten. Für die innere periodische Verteilung ergibt sich dann:

$$\sin \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{z - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \qquad (16)$$

In einem festen Raumpunkt herrscht also jetzt ein Wechselfeld von der Frequenz:

$$\nu = \frac{1}{\lambda_0} \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m c}{h} \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \qquad (17)$$

Streicht die Wand über ein Gitter hinweg, so werden die Gitterelemente mit dieser Frequenz zu Schwingungen angeregt, genau, als wenn eine Lichtwelle entsprechender Frequenz über sie hinwegstreichen würde. Sie müssen also eine Ätherstrahlung aussenden und auch zu Interferenzen Veranlassung geben.

Die Gleichung (17) läßt sich auch in folgender

Form schreiben:

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \qquad (18)$$

Dann steht links der Impuls eines Lichtquants, rechts der mechanische Impuls des Elektrons, und man könnte sagen, daß dem bewegten Elektron eine Frequenz zugeordnet wird auf Grund der Impulsbeziehung, während es bei de Broglie auf Grund der Energiebeziehung erfolgt. Auch hier vertauschen also Raum und Zeit gewissermaßen ihre Rollen.

Die Wellenlänge, die zu der vom Gitter ausgesandten Strahlung gehört, ist:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \lambda_0 \frac{c}{v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \qquad (19)$$

Das ist genau jene Wellenlänge, die in den bekannten Beugungsversuchen von Thomson, Davisson und Germer, Stern, Rupp u. a. experimentell nachgewiesen wurde.

So suggestiv diese Ableitung auch erscheinen mag: einer strengeren Prüfung hält sie nicht stand. Die Art der Vorstellung ist eine gänzlich andere, als die sonst übliche. Hier sind es nicht jene gespensterhaften Phasenwellen — die nicht konkret physikalisch existieren, sondern nur einem Elektron „zugeordnet" sein sollen — die miteinander interferieren und die Bahn des Elektrons statistisch vorschreiben. Hier wird das Gitter zu einer wirklichen γ-Strahlung angeregt. Diese realistische Vorstellung rächt sich aber an der Erfahrung. Was man wirklich beobachtet, sind keine γ-Strahlen, sondern materielle Strahlen: aus ihren Bahnen abgelenkte β-Strahlen.

So ist es also offenbar noch verfrüht, ein so tiefliegendes Problem, wie die Struktur des Elektrons, mit diesen elementaren Ansätzen in Angriff zu nehmen. Dennoch bin ich des Glaubens, daß die im Vorangegangenen skizzierte Untersuchung, die formale Beziehungen der Diracschen Theorie zu den Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes aufdeckt, über das rein Formale hinausgehend noch etwas Tiefergreifendes darstellt; nämlich einen ersten, wenn auch noch weitgehend unvollkommenen Versuch, die Quantenprobleme gemeinsam mit dem Problem der Materie von einer einheitlichen feldtheoretischen Basis aus zu verstehen.

(Eingegangen 31. Oktober 1929.)

Über die Zähigkeit der Elektrolytlösungen.

Von B. N. Finkelstein.

Die erste theoretische Untersuchung über die Zähigkeit der Lösungen stammt bekanntlich von Einstein[1]), der im Jahre 1906 die folgende Formel für den Koeffizienten der inneren Reibung $\varkappa^*$ der Lösung eines Nichtelektrolyten vorgeschlagen hat

$$\varkappa^* = \varkappa(1 + 2{,}5\varphi). \qquad (1)$$

Hier bedeutet $\varkappa$ den Koeffizienten der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels; φ bezeichnet das von den Molekeln des gelösten Stoffes im 1 cm³ der Lösung eingenommene Volum, d. h. $\varphi = \frac{4}{3}\pi R^3 n$, wo R den Halbdurchmesser der gelösten Teilchen ist, n die Anzahl derselben im 1 cm³ der Lösung.

Bei der Ableitung seiner Formel stellte sich Einstein die Teilchen des gelösten Stoffes als neutrale starre Kugeln vom Radius R vor und beschränkte seine Untersuchung auf das Gebiet von hinreichend kleinen Konzentrationen, bei welchen das gesamte Volum aller Teilchen des gelösten Stoffes noch als klein gegen das Volum der ganzen Lösung angesehen werden kann. Unter diesen Annahmen konnte man bei der Ableitung der Formel (1) alle höheren Potenzen der Größe φ vernachlässigen.

Diese Formel muß also als eine angenäherte betrachtet werden und kann, wie man sich leicht überzeugt, durch den folgenden exakten Ausdruck

$$\varkappa^* = \varkappa \frac{1 + \frac{\varphi}{2} - \frac{15}{2}\varphi^2 + 12\varphi^3 - 6\varphi^{\frac{8}{3}}}{1 - 2\varphi + \varphi^{\frac{10}{3}}}$$
$$\simeq \varkappa(1 + 2{,}5\varphi) + \varkappa O(\varphi^2) \qquad (2)$$

ersetzt werden.

Durch dieses Resultat unserer Rechnungen wird die von Smoluchowski geäußerte Vermutung, daß „das nächste Glied der Reihenentwicklung die Größenordnung $\left(\frac{R}{r}\right)^5$ oder $\varphi^{\frac{5}{3}}$ besitzen wird"[2]) widerlegt.

In derselben soeben zitierten Arbeit hat Smoluchowski — ohne die Rechnungen mitzuteilen — eine Formel für die Zähigkeit einer kolloidalen Lösung veröffentlicht:

$$\frac{\varkappa^*}{\varkappa} = 1 + 2{,}5\varphi\left(1 + \frac{\Theta\zeta^2}{2\pi\lambda\varkappa R^2}\right). \qquad (3)$$

Hier bedeutet Θ die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, λ die spezifische Leitfähigkeit der

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **19**, 1906; ibid. **34**, 591, 1911.

2) M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. **18**, 194, 1916.

Lösung pro 1 cm³, ζ das „elektrokinetische Potential".

Die Smoluchowskische Formel wurde von Kruyt und seinen Schülern auf eine Reihe von Solen angewandt und diente zur Bestimmung der Dimensionen von kolloidalen Teilchen.

Ich hoffe in einer späteren Arbeit auf eine eingehende Besprechung dieser Formel noch zurückkommen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wird die Aufgabe gestellt, die Einsteinsche Theorie auf den Fall, wo als gelöste Substanz ein starker (binärer) Elektrolyt und als Lösungsmittel eine Dipolflüssigkeit (z. B. Wasser) dienen, zu verallgemeinern[1]).

Wir werden zu diesem Zwecke von derselben Methode Gebrauch machen, die von Einstein (loc. cit.) zur Aufstellung der Formel (1) angewandt wurde.

§ 1. Betrachten wir — im Anschluß an Einsteins Überlegungen — das Lösungsmittel als eine einfache inkompressible zähe Flüssigkeit und führen wir die oben erwähnte Verallgemeinerung der Theorie in der Weise aus, daß wir den Teilchen des gelösten Stoffes elektrische Ladungen ε erteilen und das Lösungsmittel — in bezug auf seine elektrischen Eigenschaften — durch die Größe seiner „makroskopischen" Dielektrizitätskonstante charakterisieren — so bietet es gar keine Mühe, sich davon zu überzeugen, daß durch eine solche Veränderung der Theorie keine neuen Effekte hervorgerufen werden.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. P. Debye meinen innigsten Dank aussprechen für den in einem Gespräch während des VI. Russischen Physikertages erhaltenen Hinweis darauf, daß der zu erwartende durch elektrische Ladungen der gelösten Teilchen verursachte Effekt bei Berücksichtigung der endlichen Relaxationszeit der Dipolmolekeln des Lösungsmittels erhalten werden kann.

Alle für die Lösung der hier gestellten Aufgabe unentbehrlichen mathematischen Hilfsmittel wurden von Born[2]) ausgebaut, der in seiner Arbeit über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen die hydrodynamischen Gleichungen für eine inkompressible zähe Dipolflüssigkeit bei der Anwesenheit eines elektrischen Feldes aufgestellt hat.

Wir werden also im folgenden unsere Elektrolytlösung als ein aus starren undeformierbaren Kugeln vom Halbmesser R und von der Ladung ε bestehendes System betrachten, das in eine inkompressible zähe Flüssigkeit, zu deren Beschreibung der Koeffizient der inneren Reibung $\varkappa$ und die Größe M des elektrischen Dipolmomentes der Flüssigkeitspartikeln gebraucht werden, eingetaucht ist.

Die Bewegungsgleichungen für eine solche Flüssigkeit bei der Anwesenheit eines elektrischen Feldes lauten folgenderweise:

$$\operatorname{grad} p = \varkappa \Delta \mathfrak{v} - \frac{\eta}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{E} + \mathfrak{F} \qquad (4)$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{v} = 0 \qquad (4')$$

Hier sind folgende Bezeichnungen angenommen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \mathfrak{d}\,\mathfrak{k}^2 - \mathfrak{k}\,(\mathfrak{d}\,\mathfrak{k}) = [\mathfrak{k}\,[\mathfrak{d}\,\mathfrak{k}]] \\ \mathfrak{d} &= \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{v} \\ \mathfrak{F} &= (\mathfrak{p} \operatorname{grad})\,\mathfrak{k} \\ \mathfrak{k} &= \frac{M}{kT}\,\mathfrak{R} \\ \mathfrak{p} &= -\varkappa\,[\mathfrak{d}\,\mathfrak{k}] \end{aligned}\right| \qquad (5)$$

$\mathfrak{v}$ bedeutet den Vektor der Translationsgeschwindigkeit mit den Komponenten u, v, w in rechtwinkligen Koordinaten, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, $\mathfrak{R}$ die „wirksame" elektrische Feldstärke (siehe unten).

Wir können ferner — nach dem Vorgange Debyes — den Reibungskoeffizient der Dipole η mit dem Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels $\varkappa$ identifizieren.

Wir wollen noch kurz einige Bemerkungen zur Erläuterung des physikalischen Sinnes dieser Gleichungen hinzufügen.

Wegen der inneren Reibung der Dipolflüssigkeit weist die Richtwirkung des angebrachten elektrischen Feldes auf die Dipolmolekeln der Flüssigkeit eine gewisse „Retardierung" auf, d. h. wenn die Feldquelle (z. B. das Ion) durch die Flüssigkeit wandert, so werden die Dipolmolekeln danach streben, sich nach der momentanen Lage der Feldquelle aufzustellen, aber infolge der Zähigkeit immer etwas zurückbleiben.

Nun hat Born (loc. cit.) gezeigt, daß aus der Differentialgleichung für die Funktion, die die Verteilung der Dipolachsen auf verschiedene Raumrichtungen im Falle eines beliebigen veränderlichen elektrischen Feldes bestimmt, sich mühelos die mechanischen Wirkungen, die in einer Dipolflüssigkeit bei ihrer Bewegung relativ zum Felde auftreten, ergeben. Wenn man die so berechneten Kräfte mit den Bewegungs-

1) Die Resultate dieser Arbeit sind am 7. Mai 1929 in der Gesamtsitzung des Ukrainischen Forschungsinstituts für physikalische Chemie in Dnepropetrowsk vorgetragen.

2) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 221, 1920.

gesetzen einer inkompressiblen zähen Flüssigkeit verknüpft, so entstehen gerade die oben angeführten Gleichungen.

Wenn wir uns auf das Gebiet hinreichend kleiner Konzentrationen beschränken, so können wir voraussetzen, daß die durch einzelne Teilchen des gelösten Stoffes hervorgerufenen Wirkungen dem Superpositionsprinzip folgen. Dadurch ist es gestattet, sich mit der Betrachtung eines einfacheren Falles, wenn nämlich in der unbegrenzten Flüssigkeit nur ein einziges Ion sich befindet, zu begnügen.

Denken wir uns das Teilchen im Nullpunkte des Koordinatensystems ruhend. Da das Teilchen eine elektrische Ladung ε trägt, so kann das wirksame Feld, das an den Flüssigkeitsdipolen angreift, durch die folgende Beziehung dargestellt werden

$$\mathfrak{K} = \alpha \frac{\varepsilon}{r^3} \mathfrak{r}. \tag{6}$$

Die Größe α erhält in der makroskopischen Elektrodynamik eine einfache Deutung und wird folgendermaßen definiert:

$$\alpha = s + \frac{1 - s}{\Theta}, \tag{7}$$

wo Θ die Dielektrizitätskonstante der Dipolflüssigkeit bezeichnet, indem man für die Größe s gewöhnlich den Wert $\frac{1}{3}$ annimmt. Es ist aber vorteilhafter, den Zahlenfaktor α unbestimmt zu lassen und — nach dem Vorgange Borns — für ihn positive Werte zwischen $\frac{1}{\Theta}$ (für $s = 0$) und 1 (für $s = 1$) einzusetzen.

Setzt man die elektrische Ladung ε gleich Null, d. h. bringt man das elektrische Feld zum Verschwinden, so werden nun die Bewegungsgleichungen (4) und (4′) lauten:

$$\operatorname{grad} p^{(0)} = \varkappa \Delta \mathfrak{v}^{(0)} \tag{8}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{v}^{(0)} = 0 \tag{8'}$$

und man kommt zu dem von Einstein untersuchten Fall.

Es sei erinnert, daß Einstein die Bewegungsgleichungen für eine gewöhnliche inkompressible zähe Flüssigkeit betrachtete und bei den Grenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{v}^{(0)} = 0 \text{ für } r = R, \text{ d. h. an der Teilchen-Kugeloberfläche} \\ &u^{(0)} = Ax,\ v^{(0)} = By,\ w^{(0)} = Cz \text{ im „Unendlichen“} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

folgende Lösung erhielt:

$$\left.\begin{aligned} u^{(0)} &= Ax - \frac{5}{2}\frac{R^3}{r^5} xD + \frac{5}{2}\frac{R^5}{r^7} xD \\ &\quad - \frac{R^5}{r^5} Ax \\ v^{(0)} &= By - \frac{5}{2}\frac{R^3}{r^5} yD + \frac{5}{2}\frac{R^5}{r^7} yD \\ &\quad - \frac{R^5}{r^5} By \\ w^{(0)} &= Cz - \frac{5}{2}\frac{R^3}{r^5} zD + \frac{5}{2}\frac{R^5}{r^7} zD \\ &\quad - \frac{R^5}{r^5} Cz \end{aligned}\right| \tag{10}$$

$$p^{(0)} = -5\varkappa \frac{R^3}{r^5} D, \tag{10'}$$

wo wegen der Kontinuitätsgleichung die konstanten Größen A, B und C die Beziehung

$$A + B + C = 0 \tag{11}$$

befriedigen und ferner

$$D = Ax^2 + By^2 + Cz^2 \tag{12}$$

gesetzt ist.

Es ist zu beachten, daß Einstein die sogenannte Dilatationsbewegung der Flüssigkeit bei Anwesenheit einer in derselben suspendierten starren Kugel vom Radius R untersuchte, unter der Annahme, daß das Teilchen jede Bewegung, die aus einer Translation oder Drehung der Flüssigkeit als Ganzes besteht, einfach mitmacht, ohne die Flüssigkeitsbewegung dabei zu beeinflussen. Nun stellen die Größen A, B, C die Werte der Hauptdilatationen der durch Gleichungen (8), (8′) und (9) beschriebenen Flüssigkeitsbewegung dar.

Es ist ganz offensichtlich, daß auch für die hier untersuchten Gleichungen (4) und (4′) Grenzbedingungen von demselben Typus wie die Grenzbedingungen (9) gelten. Aber eine exakte Lösung dieser Gleichungen stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Deshalb muß — nach dem Vorgange Borns — die Methode der sukzessiven Approximationen angewandt werden, indem wir die beiden letzten Glieder auf der rechten Seite als klein betrachten.

Die Lösung des Gleichungssystems nullter Näherung ist die von Einstein gewonnene. In der nächsten Näherung fügt man zu der Lösung $\mathfrak{v}^{(0)}$, $p^{(0)}$ noch Zusatzglieder $\mathfrak{v}^{(1)}$, $p^{(1)}$ hinzu, die den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{grad} p^{(1)} = \varkappa \Delta \mathfrak{v}^{(1)} - \frac{\varkappa}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{S}^{(0)} + \mathfrak{F}^{(0)} \\ &\operatorname{div} \mathfrak{v}^{(1)} = 0 \end{aligned}\right| \tag{13}$$

mit den Grenzbedingungen

$$\mathfrak{v}^{(1)} = 0 \text{ an der Kugeloberfläche } (r = R) \tag{14}$$

und im „Unendlichen“ genügen.

Dabei muß die Berechnung der von $\mathfrak{S}^{(0)}$ und $\mathfrak{F}^{(0)}$ abhängigen Glieder nach den Formeln (5) und (10) erfolgen, woraus sich ergibt

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{S}_x^{(0)} &= -\frac{5}{2}H^2\frac{R^3}{r^9}yz(B-C)\\ \mathfrak{S}_y^{(0)} &= -\frac{5}{2}H^2\frac{R^3}{r^9}xz(C-A)\\ \mathfrak{S}_z^{(0)} &= -\frac{5}{2}H^2\frac{R^3}{r^9}xy(A-B)\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{F}_x^{(0)} &= -\frac{5}{2}\varkappa H^2\frac{x}{r^{11}}[(A-B)y^2 - (C-A)z^2]\\ \mathfrak{F}_y^{(0)} &= -\frac{5}{2}\varkappa H^2\frac{y}{r^{11}}[(B-C)z^2 - (A-B)x^2]\\ \mathfrak{F}_z^{(0)} &= -\frac{5}{2}\varkappa H^2\frac{z}{r^{11}}[(C-A)x^2 - (B-C)y^2]\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

wo

$$H = \alpha\frac{\varepsilon M}{kT} \quad (17)$$

In dieser Weise erhalten wir nun endlich folgendes System von partiellen Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial p^{(1)}}{\partial x} &= \varkappa\Delta u^{(1)} - 10\varkappa H^2\frac{R^3}{r^9}Ax + \frac{55}{4}\varkappa H^2\frac{R^2}{r^{11}}x(Ax^2+By^2+Cz^2)\\ \frac{\partial p^{(1)}}{\partial y} &= \varkappa\Delta v^{(1)} - 10\varkappa H^2\frac{R^3}{r^9}By + \frac{55}{4}\varkappa H^2\frac{R^3}{r^{11}}y(Ax^2+By^2+Cz^2)\\ \frac{\partial p^{(1)}}{\partial z} &= \varkappa\Delta w^{(1)} - 10\varkappa H^2\frac{R^3}{r^9}Cz + \frac{55}{4}\varkappa H^2\frac{R^3}{r^{11}}z(Ax^2+By^2+Cz^2)\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial x} + \frac{\partial v^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial w^{(1)}}{\partial z} = 0 \quad (18')$$

mit den Grenzbedingungen (14).

Da die Integration dieser Gleichungen kein prinzipielles Interesse bietet und sich ohne weiteres ausführen läßt, so wollen wir hier nur das endgültige Resultat andeuten:

$$\left.\begin{aligned}u = u^{(0)} + u^{(1)} &= xD\left(\frac{a_1}{r^5}+\frac{a_2}{r^7}+\frac{a_3}{r^9}\right) + Ax\left(a_4+\frac{a_5}{r^5}+\frac{a_6}{r^7}\right)\\ v = v^{(0)} + v^{(1)} &= yD\left(\frac{a_1}{r^5}+\frac{a_2}{r^7}+\frac{a_3}{r^9}\right) + By\left(a_4+\frac{a_5}{r_2}+\frac{a_6}{r^7}\right)\\ w = w^{(0)} + w^{(1)} &= zD\left(\frac{a^1}{r^5}+\frac{a_2}{r^7}+\frac{a_3}{r^9}\right) + Cz\left(a_4+\frac{a_5}{r^5}+\frac{a_6}{r^7}\right)\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

$$p = p^{(0)} + p^{(1)} = 2\varkappa a_1\frac{D}{r^5} + \varkappa b\frac{D}{r^9} \quad (19')$$

wo

$$\left.\begin{aligned}a_1 &= -\frac{5}{2}R^3 - \frac{125}{336}\frac{H^2}{R}\\ a_2 &= \frac{5}{2}R^5 + \frac{625}{504}H^2R\\ a_3 &= -\frac{125}{144}H^2R^3\\ a_4 &= 1\\ a_5 &= -R^5 - \frac{125}{252}H^2R\\ a_6 &= \frac{125}{252}H^2R^3\\ b &= \frac{5}{24}H^2R^3\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

und wie früher

$$D = Ax^2 + By^2 + Cz^2$$
$$A + B + C = 0.$$

Um uns bei unserer Untersuchung mit derselben Näherung wie in der Einsteinschen Arbeit zu begnügen, behalten wir im folgenden nur solche Glieder bei, deren Größenordnung $\left(\frac{R}{\varrho}\right)^3$ nicht überschreitet, wo ϱ aus der Beziehung $\frac{4}{3}\pi\varrho^3 = 1$ bestimmt wird, d. h. den Radius einer Kugel vom Volumen Eins darstellt.

Bei der Bestimmung der Größenordnung der Koeffizienten $a_1, \ldots, a_6$ und b ist zu beachten, daß für Wasser bei $T = 300^0$ abs. sich ergibt

$$H = \alpha\frac{\varepsilon M}{kT} = \alpha\cdot 6{,}6\cdot 10^{-15} \cong O(R^2). \quad (21)$$

Nun wollen wir jetzt mit Einstein die Wärmeproduktion Q pro 1 sec. im 1 cm³ der betrachteten Dipolflüssigkeit, deren Dilatationsbewegung durch eine geladene Kugel vom Halbdurchmesser R beeinflußt ist, berechnen.

Zu diesem Zwecke führe man die Dissipationsfunktion W ein. Dann ist bekanntlich

$$Q = 2\int W\, d\tau\,, \tag{22}$$

wo die Integration über das betrachtete Flüssigkeitsvolumen erstreckt wird[1]).

Die Dissipationsfunktion ist im allgemeinen eine Invariante, die für eine inkompressible zähe Flüssigkeit der Summe der Hauptminoren zweiten Grades der den Spannungstensor $\boldsymbol{K}$ darstellenden Matrix proportional ist[1]):

$$W = \frac{1}{2\varkappa}(K_{yy}K_{zz} + K_{zz}K_{xx} + K_{xx}K_{yy} - K_{yz}K_{zy} - K_{xz}K_{zx} - K_{xy}K_{yx})\,. \tag{23}$$

In der eingangs zitierten Arbeit hat Born auf das folgende Schema hingewiesen:

$$\left.\begin{aligned}
K_{xx} &= -2\varkappa\frac{\partial u}{\partial x} & K_{yx} &= -\varkappa\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{S}_z & K_{zx} &= -\varkappa\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right) + \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{S}_y \\
K_{xy} &= -\varkappa\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right) + \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{S}_z & K_{yy} &= -2\varkappa\frac{\partial v}{\partial y} & K_{zy} &= -\varkappa\left(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\right) - \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{S}_x \\
K_{xz} &= -\varkappa\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right) - \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{S}_y & K_{yz} &= -\varkappa\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right) + \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{S}_x & K_{zz} &= -2\varkappa\frac{\partial w}{\partial z}
\end{aligned}\right| \tag{24}$$

Nach dem Einsetzen dieser Ausdrücke in die Formel (23) für die Dissipationsfunktion W erhält man für die Größe Q den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} Q = {} & 2\varkappa\int(\operatorname{grad}\mathfrak{v})^2\, d\tau \\ & + \varkappa\int\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2\right] d\tau - \frac{\varkappa}{4}\int\mathfrak{S}^{(0)2}\, d\tau\,. \end{aligned} \tag{25}$$

Nun wollen wir aus reinen Bequemlichkeitsgründen eine Hilfsgröße $\overline{Q}$ einführen

$$Q = \int(X_n u + Y_n v + Z_n w)\, d\sigma\,, \tag{26}$$

wo die Integration über die dem betrachteten Flüssigkeitsvolumens begrenzende Oberfläche erstreckt ist.

Ferner sind hier definitionsgemäß folgende Beziehungen erfüllt:

$$\left.\begin{aligned}
X_n &= -\left(\overline{K}_{xx}\frac{x}{r} + \overline{K}_{xy}\frac{y}{r} + \overline{K}_{xz}\frac{z}{r}\right) \\
Y_n &= -\left(\overline{K}_{yx}\frac{x}{r} + \overline{K}_{yy}\frac{y}{r} + \overline{K}_{yz}\frac{z}{r}\right) \\
Z_n &= -\left(\overline{K}_{zx}\frac{x}{r} + \overline{K}_{zy}\frac{y}{r} + \overline{K}_{zz}\frac{z}{r}\right)
\end{aligned}\right| \tag{27}$$

$$\left.\begin{aligned}
\overline{K}_{xx} &= p - 2\varkappa\frac{\partial u}{\partial r}, & \overline{K}_{yx} &= -\varkappa\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right), & \overline{K}_{zx} &= -\varkappa\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right) \\
\overline{K}_{xy} &= -\varkappa\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\right), & \overline{K}_{yy} &= p - 2\varkappa\frac{\partial v}{\partial y}, & \overline{K}_{zy} &= -\varkappa\left(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\right). \\
\overline{K}_{xz} &= -\varkappa\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right), & \overline{K}_{yz} &= -\varkappa\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right), & \overline{K}_{zz} &= p - 2\varkappa\frac{\partial w}{\partial z}
\end{aligned}\right| \tag{28}$$

Geht man in die Formel (25) mit dem Gaussschen Satz und den Grenzbedingungen (14) ein und berücksichtigt weiter die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen

$$\mathfrak{F} = \operatorname{grad} p + \operatorname{div}\boldsymbol{K} \tag{28}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{v} = 0\,, \tag{28'}$$

so läßt sich ohne weiteres zeigen, daß

$$\begin{aligned} Q = \overline{Q} - \int\left[u\left(\frac{\partial p}{\partial x} - \varkappa\Delta u\right) + v\left(\frac{\partial p}{\partial y} - \varkappa\Delta v\right)\right. \\ \left. + w\left(\frac{\partial p}{\partial z} - \varkappa\Delta w\right)\right] d\tau + \frac{\varkappa}{4}\int\mathfrak{S}^{(0)2}\, d\tau\,. \end{aligned} \tag{29}$$

Da wir die Wärme, welche pro 1 sec. innerhalb 1 cm³ entwickelt wird, berechnen, so muß hier die Integration im ersten Gliede über die Oberfläche einer Kugel vom Radius ϱ und in den beiden letzten Gliedern über das Volumen zwischen zwei konzentrischen Kugeln von den Radien ϱ und R ($\varrho >> R$; $\frac{4}{3}\pi\varrho^3 = 1$) und dem Mittelpunkt im Koordinatenursprung ausgeführt werden.

Durch Berücksichtigung der Relationen

$$\left.\begin{aligned}
&\int d\sigma = 4\pi\varrho^2 \\
&\int x^2\, d\sigma = \int y^2\, d\sigma = \int z^2\, d\sigma = \frac{4}{3}\pi\varrho^4 \\
&\int x^4\, d\sigma = \int y^4\, d\sigma = \int z^4\, d\sigma = \frac{4}{5}\pi\varrho^6 \\
&\int x^2y^2\, d\sigma = \int x^2z^2\, d\sigma = \int y^2z^2\, d\sigma = \frac{4}{15}\pi\varrho^6 \\
&\int D^2\, d\sigma = \frac{8}{15}\pi\varrho^6\delta^2
\end{aligned}\right| \tag{30}$$

1) G. Jaumann, Ann. d. Phys. (4), **8**, 752, 1902.

1) G. Jaumann, Ann. d. Phys. (4), **8**, 752, 1902.

$$\left.\begin{aligned}
&\int\frac{d\tau}{r^n} = \frac{4\pi}{(n-3)}\left(\frac{1}{R^{n-3}} - \frac{1}{\varrho^{n-3}}\right)\\
&\int\frac{x^2}{r^n}\,d\tau = \int\frac{y^2}{r^n}\,d\tau = \int\frac{z^2}{r^n}\,d\tau = \frac{4}{3(n-5)}\left(\frac{1}{R^{n-5}} - \frac{1}{\varrho^{n-5}}\right)\\
&\int\frac{x^4}{r^n}\,d\tau = \int\frac{y^4}{r^n}\,d\tau = \int\frac{z^4}{r^n}\,d\tau = \frac{4}{5(n-7)}\left(\frac{1}{R^{n-7}} - \frac{1}{\varrho^{n-7}}\right)\\
&\int\frac{x^2y^2}{r^n}\,d\tau = \int\frac{x^2z^2}{r^n}\,d\tau = \int\frac{y^2z^2}{r^n}\,d\tau = \frac{4}{15(n-7)}\left(\frac{1}{R^{n-7}} - \frac{1}{\varrho^{n-7}}\right)\\
&\int\frac{D^2}{r^n}\,d\tau = \frac{8\delta^2}{15(n-7)}\left(\frac{1}{R^{n-7}} - \frac{1}{\varrho^{n-7}}\right),
\end{aligned}\right\} \quad (31)$$

wo $\delta^2 = A^2 + B^2 + C^2$ (32)

erhält man in der hier benutzten Näherung

$$Q = 2\,\delta^2\,\varkappa\left(1 + \frac{\Phi}{2}\,\Omega\right), \quad (33)$$

wo

$$\Phi = \frac{4}{3}\,\pi\,R^3 \quad (34)$$

$$\Omega = 1 + \frac{25}{28}\frac{H^2}{R^4} + \frac{7345}{232748}\frac{H^4}{R^8}. \quad (35)$$

Würde die Kugel gar keine elektrische Ladung besitzen, so wäre die Wärmeproduktion im 1 cm³ pro 1 sec. gleich

$$Q^{(0)} = 2\delta^2\,\varkappa\left(1 + \frac{\Phi}{2}\right). \quad (36)$$

§ 2. Sind in 1 cm³ einer Dipolflüssigkeit n elektrisch geladene Kugeln (Ionen) vorhanden, deren Wechselwirkung wir vernachlässigen, so kann man bei der Voraussetzung daß die Wirkungen einzelner Ionen sich additiv zusammensetzen, die Wärmeproduktion in 1 cm³ pro 1 sec. folgenderweise ausdrücken

$$Q^* = 2\,\delta^2\,\varkappa\left(1 + \frac{\varphi}{2}\,\Omega\right), \quad (37)$$

wo $\varphi = n\,\Phi$. (38)

Andererseits, wenn man durch $\varkappa^*$ den Koeffizienten der inneren Reibung unserer Lösung, d. h. einer Suspension geladener Teilchen in einer Dipolflüssigkeit bezeichnet, so ist es möglich zu setzen

$$Q^* = 2\,\delta^{*2}\,\varkappa^*, \quad (39)$$

wo nach dem Vorgange Einsteins für δ^* in der hier benutzten Näherung die folgenden Beziehungen gelten:

$$\delta^{*2} = \delta^2(1 - 2\,\varphi\,\omega) + O(\varphi^2) \quad (40)$$

$$\omega = 1 + \frac{25}{168}\frac{H^2}{R^4} \quad (40')$$

Nach der Elimination der Größe δ^2 unter den Formeln (37), (39) und (40) und nach der Vernachlässigung aller höheren Potenzen von φ ergibt sich

$$\frac{\varkappa^*}{\varkappa} = 1 + 2{,}5\,\varphi\left(\frac{4}{5}\,\omega + \frac{1}{5}\,\Omega\right) \quad (41)$$

oder endgültig

$$\varkappa^* = \varkappa\left[1 + 2{,}5\,\varphi\left(1 + \frac{25}{84}\frac{H^2}{R^4} + \frac{1469}{232848}\frac{H^4}{R^8}\right)\right] \quad (42)$$

wo wie früher

$$H = a\,\frac{\varepsilon M}{kT}.$$

Der eingehenden Besprechung der hier gewonnenen Formel im Zusammenhange mit dem umfangreichen Tatsachenmaterial soll demnächst eine besondere Notiz gewidmet sein.

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß von der Formel (42) jedenfalls keine quantitativen Resultate zu erwarten sind, wegen einiger zur Erleichterung der Rechnung gemachten Vernachlässigungen, und insbesondere deswegen, weil in der entwickelten Theorie Begriffe — wie z. B. Ionendurchmesser usw. — eingeführt werden, welche zurzeit keine exakte Definition zulassen und mit den Überlegungen der Kontinuumstheorie kaum in Einklang gebracht werden können[1]).

Es ist noch zu beachten, daß unsere Formel sogar keine qualitative Erklärung des anomalen Verhaltens einiger Salze — wie z. B. einer durch K, Cs, NH_4 hervorgerufene Zähigkeitsverminderung — zuläßt.

Zum Schlusse halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. P. Debye meinen innigsten Dank für wertvolle Hinweise auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. J. Frenkel bin ich für sein beständiges Interesse an dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist das Problem der Zähigkeit elektrolytischer Lösungen vom Standpunkte der Debyeschen Theorie starker Elektrolyte von Falkenhagen und Dole in Angriff genommen worden.

Aus der Zusammenstellung ihrer Resultate mit den hier veröffentlichten folgt, daß für die Abhängigkeit der Zähigkeit elektrolytischer Lösungen von der Konzentration zwei — in der ersten Näherung voneinander ganz unabhängiger — Effekte maßgebend sind.

Einer ausführlichen Diskussion der dabei entstehenden Fragen sowie auch einer vereinfachten Ableitung der hier dargestellten Resultate soll demnächst eine besondere Notiz gewidmet sein.

Z. Zt. Leningrad, den 9. Januar 1930.

1) M. Born, loc. cit.

Dnepropetrowsk, Mai 1929.

(Eingegangen 17. Okt. 1929.)

Über Versuche mit dem Elektronenzählrohr.

Von A. K. Das und K. Wölcken.

Zusammenfassung.

Es werden die bei der Herstellung von Elektronenzählrohren gewonnenen Erfahrungen mitgeteilt, sowie Zahlenangaben über die Empfindlichkeit des Zählrohres für *Ra*-γ-Strahlen gemacht. Diese Werte weichen von den bisher veröffentlichten Werten anderer Autoren nicht wesentlich ab. Es wurde der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ für *Ra*-γ-Strahlen in Blei bestimmt und die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Entfernung (quadratisches Entfernungsgesetz) geprüft.

Beschreibung des Zählrohres.

Das von uns benutzte Zählrohr (Fig. 1) ist bis auf gewisse Abweichungen nach der Beschreibung von Geiger und Müller (Physik. Zeitschr. **29**, 839, 1928 und **30**, 489, 1929) im Geophysikalischen

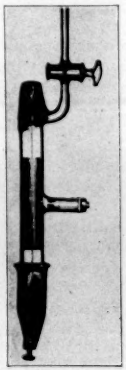


Fig. 1.

Institut in Göttingen von uns hergestellt. Es besteht aus einem Zylinder von etwa 1 mm starkem Zinkblech, Durchmesser 11 mm, Länge 52 mm, der sich in einem Glasrohr von etwa 100 mm Länge und 1 mm Wandstärke befindet. Das Glasgefäß ist mit einem Hahn versehen, um bequem mit verschiedenen Gasarten und -drucken arbeiten zu können. Für den axial gespannten Draht sind außen an beiden Enden einfache Spannvorrichtungen angebracht; um den Draht leicht auswechseln zu können trägt das Glasrohr an einer Seite einen Stutzen mit Schliff. Das Rohr ist mit Paraffin sehr leicht für den Druckbereich, in dem gearbeitet wurde (um 20 mm *Hg*) abzudichten. Als Draht verwandten wir Stahldraht von 0,3 mm Durchmesser, der folgendermaßen präpariert wurde: Ein etwa 20—30 cm langes Stück wird sorgfältig gereinigt und mit Äther entfettet, dann sehr vorsichtig elektrisch geheizt (etwa 2,4 Ampère). Beim Erhitzen kann man an der Oberfläche des Stahldrahtes nacheinander etwa folgende Farbstufen beobachten, zuerst zeigt sich ein schwaches rosa, das allmählich stärker wird, erst auf violett und dann, nach ungefähr 2—4 Minuten im ganzen, auf tief blau umschlägt. Wird der Draht noch weiter geheizt, so erfolgt ein weiterer Farbumschlag auf hellblau bis blank-weiß. Der Heizstrom wird kurz vor diesem Farbwechsel, also noch im tiefblauen Stadium abgeschaltet, der Draht vorsichtig in das Rohr eingezogen, dieses mit Paraffin oder auch mit Klebwachs gut abgedichtet und auf den gewünschten Druck ausgepumpt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen nicht sogleich Spannung an das Rohr zu legen, sondern den fertig eingezogenen Draht erst noch 3—4 Tage „altern" zu lassen. Dann kann vorsichtig, schrittweise die Spannung angelegt werden, bis es bei der Zählspannung anspricht und bei gleichbleibender Versuchsanordnung über einen Spannungsbereich von einigen 10 Volt die gleiche Impulszahl pro Zeiteinheit anzeigt. Wir halten es in Übereinstimmung mit Geiger und Müller für notwendig den Draht sorgfältig zu präparieren, um ein

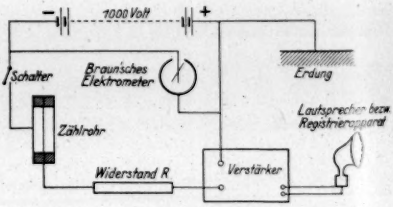


Fig. 2.

quantitativ arbeitendes Zählrohr zu erhalten. Die von uns benutzte Schaltung ist aus Fig. 2 zu ersehen.

Die hohe Spannung lieferte eine Batterie von gut isoliert aufgestellten Anodenbatterien, der Widerstand R ist von der Größenordnung 10^{10} Ohm. Um die atmosphärischen Störungen zu vermeiden benutzten wir als Erdung Kabelrollen mit einigen hundert Metern Drahtlänge. Als Verstärker diente ein 3-Röhren-Widerstandsverstärker oder auch mit gutem Erfolge ein 4-Röhren-Rundfunk-Empfangsgerät der Firma Sachsenwerk.

War bei den Versuchen die Anzahl der Impulse klein, bis etwa 20 in der Minute, so wurde sie einfach von zwei Beobachtern am Lautsprecher unabhängig voneinander ausgezählt. Da der Lautsprecher die Impulse als laute und deutliche Knackse wiedergab, sind immer übereinstimmende Anzahlen gefunden worden. War die Anzahl der Impulse pro Minute größer als 20, so wurden sie optisch mit Hilfe eines Lautsprechersystems, das mit einem Spiegelchen versehen ist (B. Brockamp, Zeitschr. f. Geophys. 404, 1928) registriert. Die Laufgeschwindigkeit des Registrierfilms betrug bis zu 3 cm in der Sekunde. Kontrollversuche, bei denen registriert und gezählt wurde ergaben vollkommen übereinstimmende Werte. Unser Zählrohr Nr. 1, mit dem alle Versuche durchgeführt wurden, hatte die oben angegebenen Dimensionen, war mit Luft von 25 mm *Hg* Druck gefüllt und benötigte eine Zählspannung von 900 Volt.

Ergebnisse der Versuche mit Radium-γ-Strahlen.

Empfindlichkeitsbestimmung.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Zählrohres wurde die Anzahl der Impulse bestimmt, die ein geeichtes *Ra*-Bromid-Präparat mit einem *Ra*-Gehalte von 0,10 mg in 75, 100 und 130 cm Entfernung erzeugt. Das Zählrohr befand sich in einem Bleipanzer von 8,8 cm maximaler Wandstärke, der vordem zu Messungen mit der Kolhörsterschen Ionisationskammer gedient hatte und hierbei als strahlungsfrei befunden wurde. Der Panzer war nur nach oben hin offen, das Präparat befand sich senkrecht über dem Zählrohr, dessen Längsachse horizontal stand (Fig. 3). Sämtliche Versuche wurden im Gaußhause des Geophysikalischen Instituts in Göttingen unternommen. Das Gaußhaus besitzt leichte Holzwände und ein Holzdach, so daß die durchdringende Höhenstrahlung durch das Dach und die Wände nur sehr wenig geschwächt wird. Es ergaben sich folgende Werte:

Für die Wirkung der γ-Strahlen von einem mg. *Ra* in 1 m Entfernung ergibt sich im Mittel 123 Impulse pro Minute und cm² der wirksamen Zählerfläche. Käme die Strahlung gleichmäßig

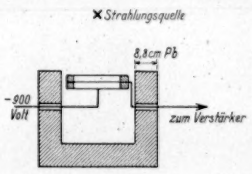


Fig. 3.

von allen Seiten, so wäre die gesamte Oberfläche des Rohres als wirksame Zählerfläche zu betrachten. Bei unserer Versuchsanordnung kam die zu messende Strahlung als nahezu parallele Strahlung von oben, so daß als wirksame Zählerfläche sehr nahe die Projektion des Rohres auf die Horizontalebene, also sein Querschnitt (5,72 cm²), einzusetzen ist. Geiger und Müller (Physik. Zeitschr. **30**, 489, 1929) geben als Mittelwert (auf gleichen Maßstab umgerechnet) 104 Impulse, H. Neufeldt (Physik. Zeitschr. **30**, 494, 1929) in völliger Übereinstimmung mit uns 123 Impulse pro Minute und cm² der wirksamen Zählerfläche an. Bei unseren Messungen ist nicht berücksichtigt worden, daß sekundäre γ-Strahlen, die besonders stark bei schiefer Inzidenz der primären γ-Strahlen an den Bleiwänden des Panzers entstehen (V. F. Hess, Phys. Zeitschr. **14**, 1135, 1913), zu den gemessenen Werten beigetragen haben. Dieser Effekt könnte schätzungsweise bis zu 5 Proz. der gemessenen Werte ausmachen.

Tabelle I.

Bestimmung der Empfindlichkeit des Zählrohres.

Datum	Versuchsdauer min	Abstand r des Präparates vom Zähler in cm	Versuchsanordnung	Gesamtzahl der Impulse	Zahl der Impulse a pro min	b pro min und cm² der wirksamen Zählerfläche	c = b abzügl. Höhen- und Reststrahlung	d = $c \cdot r^2$ [quadratisches Entfernungsgesetz (r in m)]
9. 11. 1929	30	—	Panzer oben offen, ohne *Ra*	255	8,5	1,5	—	—
,,	4	100	Panzer oben offen, 10^{-4} g *Ra* in 100 cm Entfernung	308	77,0	13,5	12,0	12,0
,,	3	75	in 75 cm Entfernung	412	137,3	24	22,5	12,7
,,	5	130	in 130 cm Entfernung	245	49,0	8,6	7,1	12,0

Tabelle II.

	Beobachtungsdauer	Zahl der Impulse		
		Gesamt	pro min	pro min und cm² der wirksamen Zählerfläche
a) Mit *Ra*	1 Stunde	940	15,67	2,74
b) Ohne *Ra*	„	735	12,25	2,14
Δ = a) − b)		205		0,60

Nachdem es H. Neufeldt gelungen ist, mit einem besonders günstig gebauten Zählrohre Radiummengen von nur $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ mg durch ihre γ-Strahlung in kurzer Zeit (6 Stunden) bis auf 10 Proz. genau zu bestimmen (Physik. Zeitschr. **30**, 494, 1929), erschien es uns wünschenswert zu erfahren, ob derart geringe Radiummengen auch mit unserem Zählrohre noch zu erfassen seien. Wir beobachteten im ganzen zwei Stunden, eine Stunde zur Ermittelung der Rest- und Höhenstrahlung, eine Stunde mit einem Radiumpräparat von $2{,}27 \cdot 10^{-6}$ mg *Ra*-Gehalt in einem mittleren Abstande von 2,3 cm vom Zählrohr und erhielten folgende Werte:

Weil die Dimensionen des Präparates, einer Lösung von 18 ccm Volumen, und des Zählrohres nicht mehr gegenüber der Entfernung vernachlässigt werden dürfen, so kann das quadratische Abstandsgesetz zur Ermittelung des *Ra*-Gehalts nicht verwandt werden. Da die strenge Formel für diesen Fall eine sehr umständliche Auswertung erfordert, so benutzen wir doch als Annäherung das quadratische Entfernungsgesetz. Ein mg *Ra* in 1 m Entfernung erzeugt 123 Impulse pro min und cm² der wirksamen Zählerfläche. Danach entspricht einer Impulszahl von 0,6 und einem mittleren Abstand von 2,3 cm ein *Ra*-Gehalt von $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ mg. Das Präparat soll nach Angabe des Herstellers einen Gehalt von $2{,}27 \cdot 10^{-6}$ mg besitzen.

Absorption von *Ra*-γ-Strahlen in Blei

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei der Empfindlichkeitsbestimmung; das Präparat von 0,10 mg befand sich 1 m senkrecht über dem Zählrohr. Der Panzer wurde nacheinander mit 4 Bleiplatten von je 2,2 cm Stärke

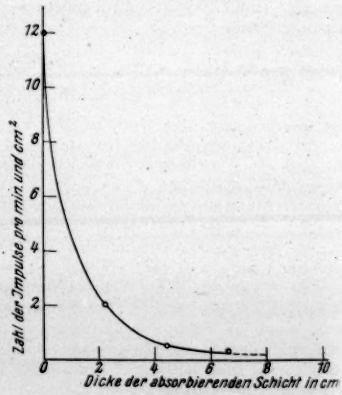


Fig. 4.

bedeckt. Von 2,2 cm Bleibedeckung ab wurde je 30 Minuten mit und 30 Minuten ohne Radium

Tabelle III.

Absorption von *Ra*-γ-Strahlen in Blei.

Dicke der absorbierenden Schicht in cm *Pb*	Versuchsdauer in min	mit *Ra* Zahl der Impulse			Versuchsdauer in min	ohne *Ra* Zahl der Impulse			pro min und cm² durch *Ra* erzeugt	Scheinbarer Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$
		Gesamt	pro min	pro min und cm² der wirks. Zählerfläche		Gesamt	pro min	pro min und cm²		
8,8	30	203	6,8	1,2	30	215	7,2	1,3	—	—
6,6	30	263	8,8	1,5	30	200	6,7	1,2	$0{,}3_6$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}
4,4	30	349	11,6	2,0	30	253	8,4	1,5	$0{,}5_8$	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}
2,2	30	559	18,6	3,3	30	207	6,9	1,2	$2{,}0_5$	$7{,}1 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}
0	4	308	77,0	13,5	30	255	8,5	1,5	12,0	

beobachtet. Das Ergebnis ist in Tabelle III und Fig. 4 zusammengestellt.

Für die Bleidicken 6,6 und 4,4 cm ist die Zahl der durch Radium verursachten Impulse (0,36 bzw. 0,56) wegen der zu kurzen Beobachtungsdauer nur sehr ungenau. Die Zahlen $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ und $7{,}1 \cdot 10^{-2}$ für den Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho}$ sollten die Größenordnung richtig wiedergeben. Für harte γ-Strahlen des Radium C fand Kovarik (Phys. Rev. **23**, 559, 1924) $\frac{\mu}{\varrho} = 4{,}14 \cdot 10^{-2}$. Es ist zu berücksichtigen, daß bei unseren Messungen auch die weichen γ-Strahlen mitwirkten.

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Höhenstrahlung in Blei ist wegen der zu kurzen Beobachtungszeit und der Schwankungen der Intensität der Höhenstrahlung die Beobachtungsgenauigkeit viel zu gering.

Göttingen, Geophysikalisches Institut, November 1929.

(Eingegangen 10. Dezember 1929.)

Über eine neue Art von Photozellen.

(Vorläufige Mitteilung.)

B. Lange.

Obgleich eine direkte Umwandlung von Licht in nutzbare elektrische Energie auf Grund unserer Naturerkenntnis möglich scheint, haben alle bisherigen Versuche zu äußerst geringen Ausbeuten geführt. Der Photoeffekt hat bisher lediglich bei der Umwandlung von Lichtimpulsen in elektrische Stromstöße bei Tonfilm und Bildtelegraphie erhebliche Bedeutung erlangt.

Der Photoeffekt besteht bekanntlich darin, daß ein Lichtquant $h\nu$ absorbiert und dafür ein Elektron aus dem Metall ausgelöst wird. Diese Elektronen haben aber nicht eine dem $h\nu$ entsprechende kinetische Energie, sondern nach dem Einsteinschen photoelektrischen Grundgesetz höchstens eine um einen gewissen Schwellenwert kleinere, d. h. es gilt die Beziehung:

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - x = h\nu - h\nu_0.$$

Für $h\nu < x$ findet dabei überhaupt keine Emission statt. Dieser Schwellenwert x erwies sich nun empirisch als identisch mit der Elektronenaustrittsarbeit.

Der geringe Wirkungsgrad der bekannten Photozellen (Alkalizellen) beruht nun auf der hohen Austrittsarbeit der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen.

Wie gezeigt wird, ließ sich durch Vermeidung des Elektronenaustritts in ein Vakuum oder einen Gasraum der Wirkungsgrad der neuen Photozellen[1]) erheblich steigern. Bei der neuen Zelle gelangen die Photoelektronen direkt in eine Zwischenschicht, die aus einem unipolaren Halbleiter besteht und die mit einer zweiten kondensator-

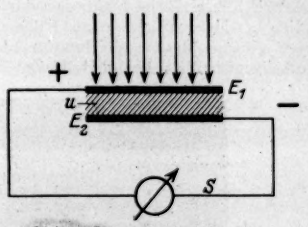


Fig. 1. Schema der Photozelle.

artig angeordneten Metallelektrode in unmittelbarem Kontakt steht. Durch das niedere Grenzflächenpotential Metall-Halbleiter im Vergleiche zur gewöhnlichen Photozelle mit der Grenzfläche Metall-Vakuum wird hierdurch der Wirkungsgrad erhöht. In Fig. 1 ist eine derartige Anordnung schematisch wiedergegeben.

E_1 ist die metallisch flächenartig ausgebildete Auffangeelektrode, die bestimmt ist unter dem Einfluß einer Strahlung zu stehen. Die hierbei ausgelösten Photoelektronen gelangen durch die unipolar leitende Schicht u zur Gegenelektrode E_2, so daß die Elektronen in einem äußeren Stromkreis S fließen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, diese Zwischenschicht u möglichst dünn, z. B. nur aus wenigen Molekülagen bestehend, auszubilden. Hierdurch wird eine praktisch trägheitslose Arbeitsweise der Zelle erreicht, die z. B. Lichtimpulse im Gebiet der Tonfrequenz in elektrische Stromstöße derselben Frequenz umwandelt und im Lautsprecher hörbar macht. Untersuchungen mit dem Saitengalvanometer führten zu demselben Ergebnis. Die geringen Verzerrungen des in Fig. 2 wiedergegebenen Oszillogramms sind auf die Trägheit des Galvanometerfadens zurückzuführen. Bei höheren Frequenzen macht sich außerdem die Eigenkapazität der Zelle bemerkbar.

Durch die dünne Zwischenschicht wird außerdem der innere Widerstand der Zelle verringert und die Stromausbeute erhöht. Hierdurch wird erreicht, daß bei der neuen Photozelle die An-

1) Nach einer privaten Mitteilung ist unabhängig von dieser Arbeit W. Schottky auf Grund rein theoretischer Überlegungen zu einer ähnlichen Anordnung gelangt.

Tabelle.

Zellentyp	Grenzwellenlänge $m\mu$	Austrittsarbeit Volt	Quantenausbeute Coul/cal
Alkali	600	2,00	2,04
neue Zelle	6600	0,19	22,5

legung einer besonderen Hilfsspannung nicht erforderlich ist, da ein hoher Prozentsatz aller lichtelektrisch ausgelösten Elektronen durch eine derartige Zwischenschicht ohne Hilfspotential gelangt. Wegen des vergleichsweise niederen Grenzflächenpotentials Metall-Halbleiter kommt ein Photostrom bereits bei erheblich kleinerer Energiequanten als bei gewöhnlichen Photozellen mit der Grenzfläche Metall-Vakuum zustande, so daß die Zelle bereits im ultraroten Spektralgebiet wirksam wird. Durch Anwendung geeigneter Halbleiter für die Zwischenschicht läßt sich

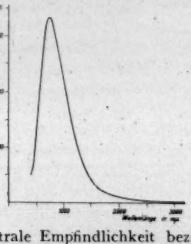


Fig. 3. Spektrale Empfindlichkeit bezogen auf ein energiegleiches Spektrum.

eine selektive Wirksamkeit für besondere Spektralbereiche erreichen, die möglicherweise auf einer Resonanzwirkung zwischen Photoelektronen bestimmter Geschwindigkeit und Atomschwingungen des Halbleitermoleküls beruht. So zeigt eine Zelle, die aus Kupferelektroden und einer Kupferoxydulzwischenschicht besteht, eine selektive Empfindlichkeit bei einer Wellenlänge von ca. 0,8 m · 10^{-4} cm, wie in Fig. 3 wiedergegeben. Kupfer zeigt in seinen Verbindungen an der gleichen Stelle eine sehr ausgeprägte ultrarote Eigenfrequenz.

Die Anwendbarkeit der Zelle entspricht einmal der einer gewöhnlichen Photozelle, kann also als Lichtrelais, für die Fernübertragung von Bildern, Tonfilm, Lichttelephonie usw. ange-

Fig. 2. Oszillogramm des Photostromes bei intermittierter Beleuchtung der Zelle.

wandt werden. Durch ihre Ultrarot-Empfindlichkeit, durch ihre konstante Wirkungsweise ohne Ermüdungserscheinungen und den Überfluß einer Hilfsspannung unterscheidet sie sich jedoch vorteilhaft von den bekannten Photozellen. Wegen der völligen Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom kann die Zelle weiterhin für die Messung von Strahlung, z. B. als Photometer und Strahlungspyrometer, angewandt werden.

Die Grenzwellenlänge der neuen Photozelle liegt bei ca. 6,6 μ, ist also stark nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Aus der Grenzwellenlänge läßt sich unter Anwendung der Einsteinschen Quantenbeziehung $N = \frac{Q}{h\nu_0}$ die Quantenausbeute errechnen und mit der Quantenausbeute der bekannten Alkalizelle vergleichen (Tabelle).

Hieraus ergibt sich eine Steigerung des Wirkungsgrades um rund eine Zehnerpotenz. Da durch Anwendung geeigneter unipolarer Schichten eine weitere Steigerung zu erwarten ist, kommen wir hierbei zu Wirkungsgraden, bei denen eine direkte nutzbare Umwandlung von Licht in elektrische Energie möglich scheinen könnte.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

(Eingegangen 31. Dezember 1929.)

Über die Anregungsfunktion des Quecksilber-Stoßleuchtens.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Karl Siebertz.

Im hiesigen Institut sind Versuche im Gang, das Elektronenstoßleuchten des Quecksilbers mit photographischer Methode zu untersuchen. Und zwar interessiert uns besonders der Gang der „Anregungsfunktion" (Seeliger, Hanle) in der Nähe der Anregungsspannung. Ich habe deshalb in möglichst kleinen Schritten von der eben anregenden Spannung an beobachtet.

Die Apparatur entspricht der üblichen Anordnung: die Elektronen werden von einer Äqui-

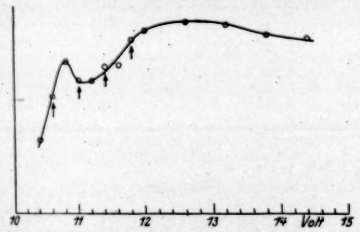


Fig. 1.

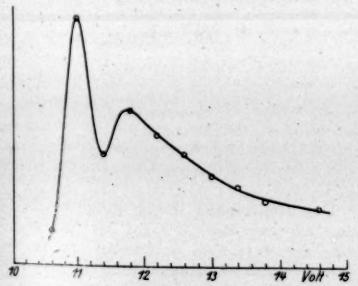


Fig. 2.

potentialkathode emittiert, durch ein Netz auf gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt, treten durch dieses in einen feldfreien Raum und kommen dort zum Stoß mit Quecksilberatomen. Bei konstantem Elektronenstrom und konstanter Dampfdichte wird die Spannung in Schritten von 0,2 Volt variiert[1]) und das Leuchten im Spektrographen aufgenommen.

[1]) Daß man die Schritte tatsächlich so eng wählen muß, zeigte sich in einer Reihe, die mit Schritten von 0,4 Volt aufgenommen wurde. Dabei kamen von der Linie $\lambda = 4078$ Å nur die Punkte zur Beobachtung, die den in Fig. 1 mit Pfeilen bezeichneten entsprechen — das erste Maximum und Minimum entgehen völlig.

Dabei zeigte sich schon in den ersten Versuchsreihen ein überraschendes Ergebnis: die Kurve, die die Intensitäten in Abhängigkeit von der Spannung darstellt, zeigt bei einzelnen Linien zwei Maxima. In Fig. 1 bis 3 ist ihr Verlauf für die Linien $\lambda = 4078$ und $\lambda = 4358$ wiedergegeben. 4047 und 5461 zeigen den gleichen Verlauf wie 4358. Die Platten wurden mit dem neuen Registrierphotometer des Institutes ausgewertet, dessen Ausschläge über einen Hartmannschen Schwärzungskeil auf Intensitäten bezogen wurden. Der Ordinatenmaßstab ist will-

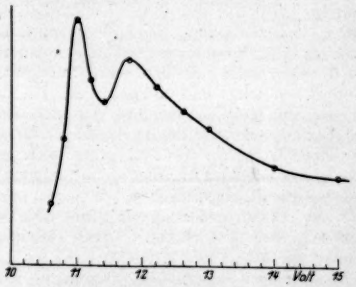


Fig. 3.

kürlich, wesentlich nur der qualitative Gang und die relative Höhe der beiden Maxima. Die Voltskala ist unkorrigiert; um die wahren Spannungen zu erhalten, müßte man die angegebenen Werte um ein Kontaktpotential von etwa 1,3 Volt vermindern. Das zweite Maximum erwies sich als stärker dampfdruckabhängig als das erste. Wir glauben deshalb, daß hier Rekombinationsleuchten beteiligt ist.

Es bestand die Möglichkeit, daß die Polarisation des Stoßleuchtens, analysiert durch den Prismenspektrographen, den Effekt erzeugt. Ich habe deshalb hinter der Kollektorlinse des Spektrographen eine Wollastonplatte montiert, so daß von jeder Linie zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder übereinander standen. Doch zeigte sich der Effekt in beiden Komponenten qualitativ gleich; die Polarisation kann höchstens den quantitativen Verlauf modifizieren.

München, Phys. Institut der Universität. 8. Januar 1930.

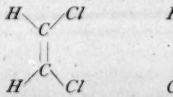
(Eingegangen 9. Januar 1929.)

Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen.

Von P. Debye.
(Nach Versuchen mit L. Bewilogua und F. Ehrhardt.)

(Vorläufige Mitteilung.)

Es wurde vor einiger Zeit darüber berichtet, daß man in der Streustrahlung von Dämpfen die Interferenzen erkennen kann, welche durch das Zusammenwirken einiger weniger Atome im Einzelmolekül zustandekommen. (Phys. Zeitschr., **30**, 84—87, 1929; **30**, 524—525, 1929 [Züricher Vorträge]; Berichte der math.-phys. Klasse der Sächs. Akademie Leipzig, **81**, 29—37, 1929). Im Falle des CCl_4 wurden inzwischen bei Verwendung von Kupferstrahlung die drei ersten Interferenzmaxima beobachtet und photometriert. Bei Benutzung von Molybdänstrahlung war auch noch das Maximum vierter Ordnung angedeutet. Selbst nur zwei Atome im Molekül geben noch gut erkennbare Interferenzen, wenn genügend monochromatische Röntgenstrahlung verwendet wird und die Atome selber schwer genug sind im Vergleich zum Molekülrest. Diese Tatsachen ergeben die Möglichkeit interferometrischer Abstandsmessungen im Molekül. Sie wurden jetzt benutzt, um zwei interessante Isomeriefälle zu untersuchen. 1. Die beiden Dichloräthylene

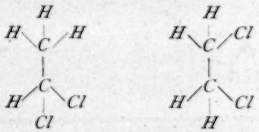


Cis Trans

können erhalten werden als Flüssigkeiten, die bei 60^0, resp. 48^0 sieden. Der Bau der Moleküle wird nach der chemischen Erfahrung im Sinne von I. Wislicenus (wegen der Aufhebung der sogenannten freien Drehbarkeit durch die Doppelbindung) durch die obigen Formeln veranschaulicht. Daß diesen Formeln tatsächlich eine innere geometrische Bedeutung zukommt, wurde schon durch die von J. Errera ausgeführten Polaritätsmessungen nachgewiesen. (Nur die Cis-Verbindung hat ein elektrisches Moment). Es sollte offenbar überdies die Cis-Verbindung einen kleineren Abstand a von Cl zu Cl haben, als die Trans-Verbindung. Zerstreuungsaufnahmen an den Dämpfen der beiden Substanzen ergaben die erwarteten Interferenzen. Die Aufnahmen sehen wesentlich verschieden aus. Aus den Winkeln, unter denen die ersten Interferenzmaxima auftreten, folgen die Abstände

$$a_{cis} = 3{,}6\,\text{Å}\,; \quad a_{trans} = 4{,}1\,\text{Å}\,.$$

Es ist also in der Tat in der Trans-Verbindung der Abstand größer. 2) Die beiden Dichloräthane (Äthylidenchlorid und Äthylenchlorid)



1,1-Verbindung 1,2-Verbindung

sollten im Sinne der chemischen Formeln ebenfalls verschiedene Abstände a der Cl-Atome ergeben. Auch hier wurden Interferenzmaxima gefunden, und es ergibt sich im Sinne der Erwartung

$$a_{1,1} = 3{,}4\,\text{Å}\,; a_{1,2} = 4{,}4\,\text{Å}\,.$$

Dabei ist das Interferenzbild der 1,2-Verbindung sehr wahrscheinlich nicht verträglich mit einer ungehinderten Drehfähigkeit der Molekülbestandteile um die C-C-Bindung, sondern legt die Existenz einer Gleichgewichtslage nahe, die der Trans-Stellung bei der oben behandelten Doppelbindung ähnlich ist.

Die Besprechung dieser Resultate bildete einen Teil eines Referates auf der Gauvereinssitzung der Phys.-Ges. in Breslau am 11. und 12. Januar 1930. Leipzig, den 22. Januar 1930.

(Eingegangen 22. Januar 1930.)

BESPRECHUNGEN.

K. E. Müller-Lübeck, Der Quecksilberdampf-Gleichrichter. Zweiter Band: Konstruktive Grundlagen. Gr. 8°. VI u. 350 S. Mit 340 Textfiguren und 4 Tafeln. Berlin, Julius Springer. 1929. Geb. RM 42.—.

Im vorliegenden Band wird die im 1. Band begonnene Berechnung der durch Transformator, Gleichrichter und Gleichstromverbraucher gebildeten Stromkreise fortgesetzt und auf die Behandlung spezieller Probleme der Spannungscharakteristik, der Transformatorausnutzung, der Welligkeit u. a. m. ausgedehnt. Es ist hierbei auf die exakte mathematische Behandlung besonderer Wert gelegt, die dementsprechend einen verhältnismäßig großen Raum einnimmt. Dagegen sind die Konstruktionsgrundlagen, die das eigentliche Thema bilden, auf nur etwa 50 Seiten zusammengestellt, während das letzte Drittel des Buches der Ausführung von Gleichrichteranlagen mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Betriebsverhältnisse gewidmet ist.

Es ist ganz natürlich, daß in dieser ersten buchmäßigen Gesamtdarstellung alles dessen, was zu einer Quecksilberdampfgleichrichteranlage gehört, noch Irrtümer enthalten sind und eine gewisse Unausgeglichenheit in der Bearbeitung des Stoffes hervortritt. So wird z. B. S. 102 als Ergebnis einer Rechnung angegeben, daß die störende 3. Harmonische des welligen Gleichstromes einer sechsphasigen Anlage nicht verschwindet, wenn man bei sonst gleichen Verhältnissen zum zwölfphasigen Betrieb übergeht. Dieses Ergebnis ist ganz unverständlich, denn ein Wellenzug von 600 Hz mit unter sich kongruenten Amplituden kann nicht von einem Wellenzug von 900 Hz begleitet sein. Hier wie allgemein in den ersten Abschnitten des Buches wäre eine Bestätigung der Rechnungen durch experimentelles Material, wie Oszillogramme und dergleichen sehr vorteilhaft gewesen. Der 6. Abschnitt über das Gleichrichtergefäß selbst hätte im Hinblick darauf, daß dieses der wichtigste Teil der Anlage ist, einen Band für sich allein füllen können. Insbesondere ist der Abschnitt über die physikalischen Konstruktionsbedingungen S. 172 unvollkommen, auch macht sich hier die räumliche Trennung der Darstellung von der Beschreibung der physikalischen Lichtbogenvorgänge im 1. Band nachteilig fühlbar. Die Erklärungen der Rückzündungsursachen erscheinen zum Teil etwas mysteriös und ohne eigentlichen inneren Zusammenhang aneinandergereiht. Hier ist den Forschungsergebnissen der letzten Jahre nicht genügend Rechnung getragen worden. Es folgen weiterhin eine Reihe von Konstruktionsbeispielen, jedoch sucht man vergeblich nach quantitativen Konstruktionsgrundlagen, die den Bau eines Gleichrichtergefäßes ermöglichen. Die Bemessung der einzelnen Teile hinsichtlich ihrer Wärmeaufnahme und -abgabe ist bekanntlich im Elektromaschinenbau von besonderer Wichtigkeit. Daher wären hier rechnerische Untersuchungen in derselben Ausführlichkeit wie in den vorhergehenden Abschnitten am Platze gewesen.

Abgesehen von dieser Unausgeglichenheit ist es dem Verfasser zweifellos gelungen, einen guten Gesamtüberblick über den heutigen Stand der Durchbildung aller Teile einer Gleichrichteranlage zu geben und die Elektrodynamik des Gleichrichterkreises in besonderen Grenzfällen auch rechnerisch zu erfassen. v. Issendorff.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Erster Band—Erster Teil. Mechanik punktförmiger Massen und starrer Körper. Unter Mitwirkung von G. Berndt, H. Diesselhorst, W. Hort, E. Madelung, G. Mie, M. Schuler, W. Thomas†, herausgegeben von E. Waetzmann. XVI u. 860 S. Mit 673 Fig. im Text.

Erster Band—Zweiter Teil. Elastizität und Mechanik der Flüssigkeiten und Gase. Unter Mitwirkung von P. P. Ewald, Th. Pöschl, L. Prandtl, H. Senftleben herausgegeben von E. Waetzmann. VIII u. 398 S. Mit 398 Fig. im Text und auf 2 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. 1929. Beide Teile (nur zusammen käuflich) geh. RM 75.—, geb. RM 82.—.

Als Sonderdruck aus I, 2:

Theodor Pöschl; Mechanik der nichtstarren Körper II u. 60 S. Mit 61 Fig. im Text und auf 2 Tafeln. Geh. M. 3.20.

Wie von so manchem Lehr- und Handbuch der Physik, so gilt auch von dem vorliegenden Band des Müller-Pouillet, daß nur noch der Name geblieben ist. Gleichzeitig ist die erheblich gesteigerte Zahl der Mitarbeiter ein Beweis dafür, daß der Umfang auch eines verhältnismäßig geringen Teilgebiets der Physik heute so groß geworden ist, daß nur der Spezialist es so kennen kann, wie es zum Abfassen des entsprechenden Teiles eines Handbuches oder größereren Lehrbuches nötig ist. Es mag dies sicher von verschiedenen Gesichtspunkten aus, so dem der Einheitlichkeit, nicht wünschenswert erscheinen, wir müssen uns aber damit abfinden. Zudem hat diese Art aber auch ihre entschiedenen Vorzüge, zumal wenn es, wie hier, gelingt, Spezialisten von überragender Bedeutung zu gewinnen. Die Folge ist die durchaus persönliche Note, die eine Anzahl derSonderteile erhielt und die auch für den Kenner eine höchst anregende Lektüre gewährleistet.

Der erste Teil enthält eine erkenntnistheoretische Einleitung in die Physik aus der Hand von G. Mie, die von den physikalischen Grundbegriffen bis zum Relativitätsprinzip und den neuesten Fragen der „Kausalität und Statistik" führt.

Das Messen von Längen, Massen und Zeiten beschreibt G. Berndt, die Maßsysteme und die „Dimensionen" behandelt H. Diesselhorst.

An der Spitze der eigentlichen Mechanik stehen die „Newtonschen Axiome", anschaulich dargestellt von E. Madelung und W. Thomas†.

Den Hauptteil des Bandes bildet die Mechanik der Massenpunkte von H. Diesselhorst, aus der die Schwingungslehre als besonders gelungen hervorgehoben sei.

Die Mechanik der starren Körper hat W. Hort übernommen, in der die bisher in den Lehrbüchern der Physik stets vernachlässigte graphische Statik erfreulicherweise auch einmal zu Wort gekommen ist.

Eine äußerst anziehende und erschöpfende Darstellung hat die „Kreisellehre" durch M. Schuler erfahren. Sie erscheint dazu berufen, dieses schwierige Gebiet den Studierenden bis in die modernsten Formen seiner Anwendungen hinein wirklich zugänglich zu machen.

Der zweite Teil enthält Elastizität und Hydrodynamik.

Da die physikalische Elastizitätslehre heute hauptsächlich von den wissenschaftlichen Ingenieuren behandelt wird, erscheint es durchaus glücklich, daß sie hier einem Vertreter dieser Wissenschaft an einer technischen Hochschule übertragen wurde. Th. Pöschl hat diesen Teil, wie auch die Fragen der Reibung fester Körper, knapp und doch anschaulich bearbeitet.

Heraus aus der Kontinuumsphysik führt Ewalds Artikel „Aufbau des festen Körpers in atomistischer Betrachtung", der eine sehr willkommene Einführung in dieses moderne Gebiet der Mechanik vermittelt.

Ein Gebiet der Physik, das bisher in den Lehrbüchern der Physik meist recht stiefmütterlich behandelt wurde, ist die Hydro- und Aërodynamik. Dies geht im Zeitalter des Flugzeugs nicht mehr an, und so ist es eine besondere Zierde des vorliegenden Bandes, daß ein Meister wie Prandtl die Mechanik der flüssigen und gasförmigen Körper hier geschrieben hat. Er läßt den Leser von den außerordentlich klar gelegten Grundbegriffen bis zu den neuesten For-

schungen vordringen, wobei die Anschauung durch schöne Strömungsaufnahmen unterstützt wird.

Ergänzt wird dieser umfangreiche Abschnitt noch durch zwei Beiträge von Senftleben über Bestimmung des spezifischen Gewichts und Luftpumpen, sowie Manometer und Barometer.

Die Ausstattung des Bandes entspricht den Traditionen des Verlags.

Wie aus dem Kopf des Referats zu ersehen, ist der Abschnitt Pöschl über die Mechanik der nichtstarren Körper auch als Sonderdruck zu beziehen. Vielfach begrüßt würde es sicher auch, wenn sich der Verlag noch für die Beiträge Schuler und Prandtl hierzu entschließen könnte.

L. Schiller.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Systemnummer 31: Radium und Isotope. Gr.-8°. XXI u. 80 S. Mit 4 Fig. 8. Aufl. Berlin, Verlag Chemie G. m. b. H. 1928. RM 15.—.

Der Band ist in der bekannten Weise des Gmelinschen Handbuchs abgefaßt, bildet also eine auf 80 Seiten erschöpfende und in jeder Richtung vollkommen informierende Monographie dieses interessanten Elementes. Seine vier Isotopen *Ra*, *Ms Th*$_1$, *ThX* und *AcX* sind jeweils als besondere Elemente nacheinander behandelt, die gemeinsamen Abschnitte über Isotopie, Ordnungszahl, Kernstruktur, Elektronenanordnung sind jedoch vorweggenommen, eine Anordnung, die eine sehr übersichtliche Darstellung ermöglicht. Entgegen dem sonstigen Gebrauch werden für die Radiumelemente auch interessante Angaben über die Preisbewegung und Weltproduktion gebracht.

G.-M. Schwab.

A. Harnack, Angewandte Differential- und Integralrechnung. (Studienbücher der Mathematik, der Naturwissenschaften und der Technik, I. Bd.) Gr.-8°. X und 265 S. Mit 76 Fig. im Text. Berlin, O. Salle. 1928. Geb. RM 10.—.

Die vorliegende Einleitung in die Infinitesimalrechnung ist in erster Linie für den angehenden Techniker und Naturwissenschaftler bestimmt: Sie entwickelt die Fragestellungen und Methoden an zahlreichen für die Anwendung bedeutsamen Beispielen unter bewußtem Verzicht auf möglichste Strenge. Das Buch scheint dem Referenten für den von den Anwendungen herkommenden Anfänger als erste Einführung durchaus geeignet. Bei einer Neuauflage wäre, dem Zwecke des Buches entsprechend, vielleicht die Aufnahme von mehr oder minder ausführlichen Hinweisen auf den Rechenschieber, Logarithmenpapiere, Funktionsskalen usw. in Erwägung zu ziehen.

Haupt.

J. Plassmann, Himmelsalmanach für das Jahr 1930. Mit einer Sonnenfinsternis-Karte sowie Figurentafeln für die Monde der Planeten. 8°. 66 S. Berlin und Bonn, Ferd. Dümmler. 1930. RM 3.50.

Der recht reichhaltig ausgestattete Almanach ist für Liebhaberastronomen und Schulen bestimmt.

A. Kopff.

J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse. Zweiter Teil: Die Praxis der Maßanalyse. 8°. VIII u. 512 S. mit 18 Abb. Julius Springer. Berlin 1928. RM 20.40, geb. RM 21.60.

Behandelte der erste Band des Werkes (vgl. Phys. Zeitschr. **29**, 996, 1928) die physikalisch-chemische Theorie der maßanalytischen Verfahren, so enthält der vorliegende zweite Band eine kritische Zusammenstellung der praktischen Bestimmungsverfahren. Diese Auswahl, die etwa die Mitte hält zwischen einem Handbuch und den meist allzu mageren Laboratoriumsanweisungen, ist um so wertvoller, als sie zum allergrößten Teil auf persönlicher Erfahrung eines hervorragenden Spezialisten beruht. Auch der Physiker wird hier für alle in seiner Arbeit anfallenden analytischen Aufgaben zuverlässige Verfahren klar und vollständig beschrieben finden.

G.-M. Schwab.

G. Hoheisel, Partielle Differentialgleichungen. (Sammlung Göschen No. 1003.) Kl.-8°. 159 S. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter und Co. 1928. Geb. RM 1.80.

Das vorliegende Buch bringt die, wenn man so sagen darf, formalen Integrationsmethoden für partielle Differentialgleichungen erster und höherer Ordnung; es werden also z. B. Randwertaufgaben nicht behandelt. Inhaltsangabe: 1. Kap. Die Differentialgleichungen erster Ordnung mit zwei unabhängigen Veränderlichen. — 2. Kap. Aufbau des allgemeinen Integrals. — 3. Kap. Berührungstransformationen und Integrationsproblem. — 4. Kap. Die Differentialgleichung erster Ordnung mit n Veränderlichen. — 5. Kap. Systeme mit einer und mehr unbekannten Funktionen. — 6. Kap. Die Differentialgleichung zweiter Ordnung mit zwei unabhängigen Veränderlichen.

Die Darstellung ist exakt und klar. Dem für dieses Gebiet interessierten Physiker ist das schöne Büchlein besonders zu empfehlen.

Haupt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Dresden Dr. Max Boetius für organische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Berliner Landwirtschaftlichen Hochschule und Abteilungsvorsteher bei der I. G. Farbenindustrie Dr. Curt Räth zum a. o. Professor ebenda, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Karl Friedrich Bonhoeffer zum ord. Professor für Physikalische Chemie an die Universität Frankfurt a. M., der ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald Dr. Burkhard Helferich in gleicher Eigenschaft an die Universität Leipzig.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor der Chemie an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Ludwig Claisen in Godesberg, der Inhaber einer Optisch-Astronomischen Werkstätte in München Professor Dr. Rudolf Steinheil, Camille-Edmond-Auguste Rateau Mitglied der Abteilung Anwendungen der Industriewissenschaft der Académie des sciences in Paris.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.